

## 炭素鋼のミクロ偏析におよぼす溶質濃度と凝固速度の影響

申 健\*・鈴木 俊夫\*<sup>2</sup>・梅田 高照\*<sup>2</sup>

## Effect of Solute Content and Solidification Rate on the Microsegregation of Carbon Steels

Geon SHIN, Toshio SUZUKI and Takateru UMEDA

## Synopsis :

Casting conditions of continuous casting process especially a solidification rate and a temperature gradient, were reproduced using unidirectional solidification. Contour profiles of solutes in the solidified samples were traced with an electron probe microanalyser (EPMA). A new evaluation method was employed to describe solute distribution in a dendrite. To account for the influences of solid state diffusion and  $\delta/\gamma$  transformation on the microsegregation of solutes, numerical analysis was carried out. Results of the analysis were compared with measured one. Considering  $\delta/\gamma$  transformation and diffusion of solutes in a solid phase during and after solidification, the influences of carbon concentration and solidification rate on the microsegregation of manganese were discussed quantitatively.

**Key words :** solidification; microsegregation; carbon steel; numerical analysis; diffusion; peritectic reaction.

## 1. 緒 言

近年、連続鋳造の高速化および圧下操業に伴い、鋳片の内部割れ発生が再び重要な問題になっている。しかし、固液共存領域で内部割れの発生位置を把握するためには、凝固中のデンドライト内でのミクロ偏析を考慮した固相率を求める必要があるが、それに関する報告は数少ない<sup>1)</sup>。

鋼の場合、包晶反応および  $\delta/\gamma$  変態が生じ、各相での溶質の拡散速度が異なるため、ミクロ偏析の解析は複雑となる。UESHIMA らは<sup>2)</sup>、凝固中の包晶反応および溶質の固相拡散を考慮し、マンガンと鉄のミクロ偏析におよぼす炭素と冷却速度の影響を数値計算と急冷実験により検討した。KOBAYASHI らは<sup>3)</sup>、多元系炭素鋼の液相面、固相面をラウール理想溶液近似により計算によって求めるとともに、新たな変換濃度を定義することにより、 $\delta/\gamma$  界面での濃度の不連続性を連続化させ、ミクロ偏析の数値計算を行った。しかし、凝固中および凝固後のミクロ偏析におよぼすさまざまな因子の影響を把握し、凝固中のミクロ偏析と固相率の関係、凝固完了後の溶質のミクロ偏析と温度との関係を定量的に検討したデータが

ほとんどないのが現状である。

そこで、本研究では Fe-C-Mn 3 元系合金を用い、連続鋳造時の凝固条件を一方向凝固実験で再現し、デンドライト内のマンガンのミクロ偏析におよぼす炭素量と凝固速度の影響を把握した。また、ミクロ偏析に関する数値解析を行い、凝固中および凝固後のマンガンのミクロ偏析におよぼす炭素濃度、凝固速度、固相拡散および包晶反応の影響を定量的に検討した。そして、溶質のミクロ偏析を考慮した固相率と温度との関係を求めた。ここで得た知見は、高温引張試験結果を固相率との関係で把握するために重要となる。

## 2. 実験方法

## 2.1 一方向凝固実験

デンドライト内のミクロ偏析におよぼす溶質濃度および凝固速度の影響を把握するため、一方向凝固実験を行い、溶質分布を測定した。

本実験に用いた試料は Fe-C-Mn 3 元系合金で、包晶反応が生じる組成範囲を中心に、炭素を 0.06, 0.13, 0.18, 0.27, 0.40, 0.60 mass% に変化させた。さらに、マンガンのミクロ偏析におよぼすマンガンの影響を調

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 4 月 1 日受付 (Received Apr. 1, 1991)

\* 東京大学大学院 工博 (Graduate School, The University of Tokyo)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

べるため、マンガン量を1および2 mass% とした。なお、マイクロ偏析におよぼす他の成分の影響を減らすため、シリコンは0.015 mass% 以下、りんと硫黄は20 ppm 以下にした。試料の化学組成を Table 1 に示す。

試料は電解鉄と合金元素を真空溶解して得た鋼塊を熱間鍛造し、作製した。一方向凝固実験はタンマン炉を用いた。試料別に固液界面での温度勾配を一定にするため、あらかじめ炉内の温度分布を測定し、その結果と示差熱分析の結果より、炉内での試料の固液界面の位置を決めた。この位置での固液共存領域の温度勾配は1.6 K/mm であった。直径20 mm、長さ250 mmの試料を高純度アルミナ反応管(試料のマンガンと反応管のシリカとの反応を防ぐため、アルミナ含有量が99.8 mass% 以上)の鑄型に入れ、アルゴンガス雰囲気中で溶解した。目標温度で2 h 保持してから、タンマン炉を引き上げることで試料を一方向凝固させた。炉の引き上げ速度は、連続鑄片厚みの1/4の付近での冷却速度<sup>4)</sup>から換算した凝固速度を再現するために0.1 mm/sを基準とし、比較のため0.03 mm/sにおいても実験を行った。一方向凝固実験後、組織の観察結果より、デンドライト組織は凝固開始面から50 mm以上成長したところで定常状態になっていることが分かった。そこで、デンドライト1次アーム・スペーシングは凝固開始面から80 mmのところで、2次アーム・スペーシングは80と95 mmとの間で測定した結果を用いた。

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

Sample	C	Mn	Si	P	S	Sol.-Al
A1	0.06	1.05	0.008	0.0007	0.0006	0.024
A2	0.13	1.04	0.005	0.0005	0.0006	0.025
A3	0.18	1.06	0.007	0.0006	0.0006	0.026
A4	0.27	1.04	0.015	0.0007	0.0007	0.024
A5	0.41	1.03	0.008	0.0008	0.0005	0.030
A6	0.60	1.06	0.015	0.0009	0.0008	0.026
B3	0.17	2.05	0.008	0.0007	0.0007	0.026
B4	0.26	2.06	0.009	0.0007	0.0010	0.028
B5	0.40	2.01	0.012	0.0008	0.0015	0.030
B6	0.56	2.00	0.007	0.0009	0.0010	0.032

Ni: 0.002~0.009 Cr: 0.001~0.007 Mo<0.001 V<0.001  
Cu: 0.001~0.016

Table 2. Experimental conditions for determining the solute concentrations of a sample using electron probe micro analyzer.

	Average distribution of solute in dendrites	Distribution of solute in a dendrite
Area Interval Grid	3.2×3.2 mm <sup>2</sup> 70 μm 46×46	1.2×1.2 mm <sup>2</sup> 30 μm 41×41
Voltage		20 kV
Ampere		50 nA
Sampling time		3 s
Beam diameter		1 μm

## 2.2 溶質濃度分布の測定

デンドライト内の溶質濃度はEPMAを用い、点分析で行った。一つのデンドライト内の濃度分布を測定する時に生じる測定位置による誤差を減少させるため、広範囲(デンドライトが10個以上ある領域)にわたって測定を行い、各デンドライト内の溶質濃度を平均化した。測定間隔は、一つのデンドライトあたり100点程度測定できるように70 μmとし、全体では3.2 mm×3.2 mmの領域の分析を行った。他のEPMA測定条件をTable 2に示す。

## 3. 実験結果

Fig. 1は一方向凝固実験で作製した試料で測定した1次と2次デンドライト・アーム・スペーシングにおよぼす凝固区間での平均冷却速度の影響を示している。連続鑄片の中心部からの距離に測定した2次デンドライト・アーム・スペーシング<sup>5)</sup>の結果と比べると、本研究での一方向実験結果が連続鑄造での鑄造条件を良く再現していることが分かる。

Fig. 2はEPMAより測定したマンガン濃度の累積度数をマンガン濃度に対して示している。ここで、デンドライト内でのマイクロ偏析を表現するため、凝固の進行段階を表す手段として、面積凝固率( $f_s$ )を定義した<sup>12)</sup>。面積凝固率は、最小濃度からある濃度まで占める面積の累積を全面積で割った比である。すなわち、Fig. 3に示すように、測定格子点はその要素の面積を代表するので、最小濃度からある濃度までの累積測定数を全測定

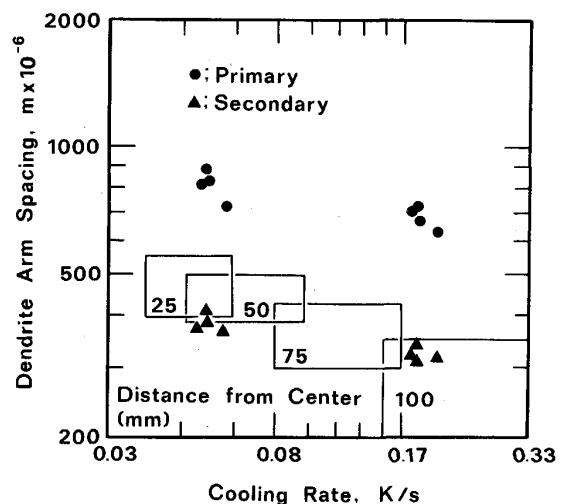


Fig. 1. Effect of cooling rate on the primary and secondary arm spacings of dendrites determined at a unidirectionally solidified sample and the change of secondary arm spacings of dendrites determined with the location at continuous casting strand.

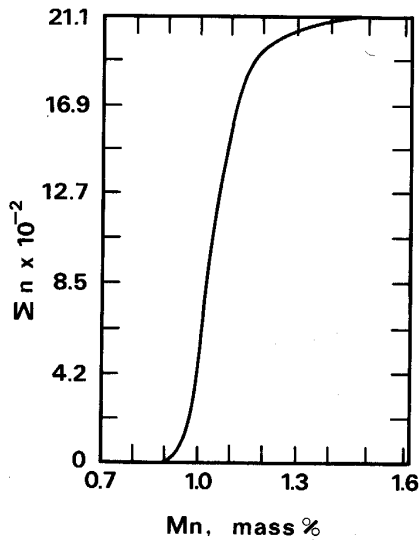


Fig. 2. Cumulative frequency function of manganese concentration determined by EPMA.

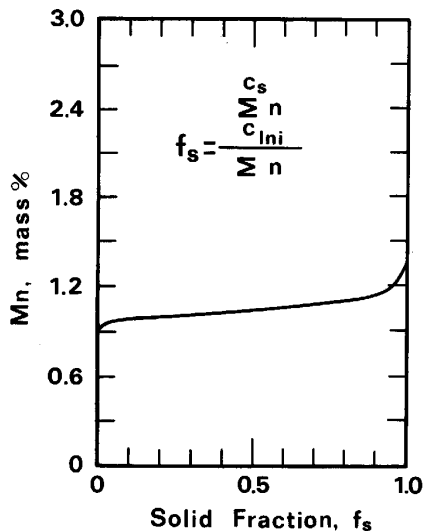


Fig. 3. Definition of the solid fraction in this study introducing the cumulative frequency function.

数で割った値として面積凝固率を計算した。このように定義された面積凝固率は凝固終了後の固相拡散および相変態の影響も含んでおり、凝固途中の真の固相率を示すものではないが、これらの影響まで含んだ凝固の進行段階を表す手段として用いた。

Fig. 4 は凝固速度が 0.1 mm/s の場合、各炭素濃度別に測定したマンガン濃度変化を面積凝固率に対して示したものである。ここで、縦軸はおおのこの試料に対するマンガンの偏析を比較するため、マンガン濃度を初期濃度で割って規格化した値である。炭素量が増えるほど、マンガンの最低濃度は低下し、最高濃度は増加して

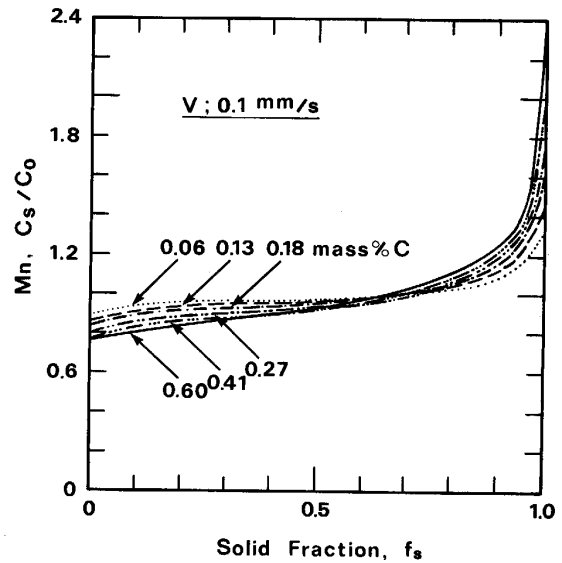


Fig. 4. Effect of carbon concentration on the distribution of manganese in a dendrite with a solid fraction.

いる。また、デンドライト内でのマンガンの分布を詳しく観察して見ると、固相率の増加に伴って、初期のマンガン濃度は上に凸の曲線を経て、その後ほぼ直線的に増加し、最後の凝固段階では著しく上昇している。そして、マンガン濃度-固相率-炭素量の関係を総合的に検討してみると、凝固の初期段階で現れる濃度曲線の変曲点は、炭素量の増加につれ低固相率側に移る。また、凝固の中間段階で現れる濃度曲線の直線的な増加に関しては、炭素量の増加に伴って、直線の勾配が大きくなっている。最終段階での濃度曲線は、炭素量の増加につれ、マンガン濃度が著しく濃化している。これらのことから炭素量の増加によってマンガンのマイクロ偏析が増加することが分かる。

Fig. 5 は炭素量 0.06, 0.18, 0.60 mass% の試料について、マンガンの偏析におよぼす凝固速度の影響を調べるため、凝固速度 0.03 および 0.1 mm/s のマンガンの濃度変化を面積凝固率に対して示したものである。すべての炭素濃度において、マンガンのマイクロ偏析は 0.1 mm/s の場合が高い値を示し、凝固速度の増加に伴ってマンガンのマイクロ偏析が増加することが分かる。

Fig. 6 にはマンガンのマイクロ偏析の指標として偏析比を取り上げ、これにおよぼす炭素量、マンガンの量および凝固速度の影響をまとめて示している。ここで、マンガンの偏析比は最高濃度に対する最低濃度の比である。●記号は凝固速度が 0.03 mm/s の場合 ( $S_{0.03}$ )、▲記号は 0.1 mm/s の場合 ( $S_{0.1}$ ) である。■記号は凝固速度が 0.1 mm/s で、マンガンの濃度が 2 mass% の場合の

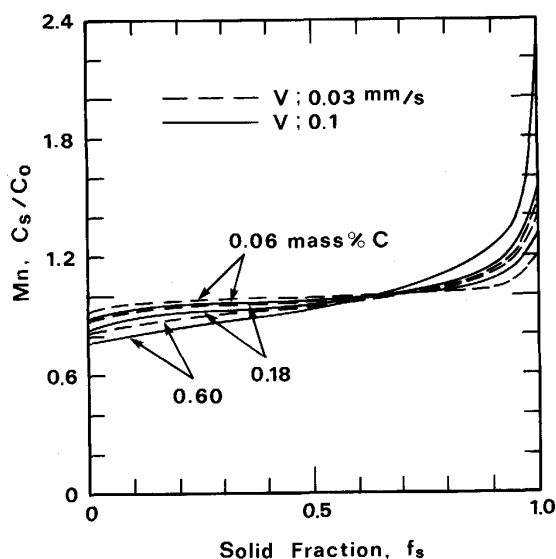


Fig. 5. Effect of solidification rate on the distribution of manganese in a dendrite with a solid fraction.

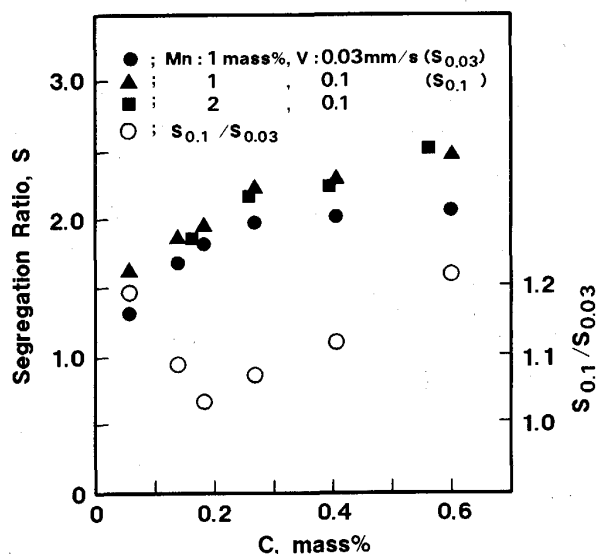


Fig. 6. Effect of carbon concentration and solidification rate on the segregation ratio of manganese.

結果である。炭素濃度が増加するにつれ、凝固速度が0.03 および 0.1 mm/s のいずれの場合にも、マンガンの偏析比は増加した。なお、同一炭素量では凝固速度が増加すると、マンガンの偏析比は増加した。凝固速度の増加に伴うマンガンの偏析比の増加率 ( $S_{0.1}/S_{0.03}$ ) は、炭素濃度により異なり、包晶点で最小となった。すなわち、凝固速度の増加により Mn の偏析の増加は包晶点で最小となった。これは凝固速度が 0.03 から 0.1 mm/s へと大きくなるにつれ、Mn の偏析の増加にともなって、包晶反応温度と  $\delta/\gamma$  変態終了温度が低下しそ

の低下量は包晶点で最大になり<sup>6)</sup>、後述のように  $\delta$  相での滞留時間が長くなるためと考えられる。一方、炭素濃度が一定の場合は、マンガンの偏析に及ぼすマンガン濃度の影響は見られなかった。

#### 4. ミクロ偏析の数値解析

デンドライト内のミクロ偏析におよぼす溶質濃度、凝固速度、包晶反応、および固相拡散の影響を定量的に把握し、凝固区間における溶質のミクロ偏析とその場の固相率の関係を決定するために数値解析を行った。

##### 4.1 解析方法

溶質分布の数値解析は UESHIMA ら<sup>2)</sup>の方法に従った。 $\delta$ ,  $\gamma$ , および液相の3相が存在する場合について、固液界面および  $\delta/\gamma$  界面での平衡分配を仮定し、直接差分法により固相内の溶質分布を求めた。差分計算は解析対象部を100分割して行った。計算で用いた仮定は以下のとおりである。なお、直接差分式は UESHIMA らと同様であり、ここではふれない。

1) デンドライトの形状は対称性を考慮し、Fig. 7 のように横断面を正六角形と近似した。デンドライト成長方向への溶質偏析は無視し、1次元化した。なお、解析対象部の長さは一方向凝固試料の1次アーム・スペーシングの測定結果を用いた。

2) 固液界面と  $\delta/\gamma$  界面では局所平衡を満たし、平衡分配係数の濃度依存性を無視した。

$$\text{固液界面で, } C_n^s = k^{s/l} C_n^l \dots\dots\dots (1)$$

$$\delta/\gamma \text{ 界面で, } C_n^\delta = k^{\delta/\gamma} C_n^\gamma \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $C_n^s$ ,  $C_n^l$  はそれぞれ  $n$  成分の固相および液相濃度であり、 $k^{s/l}$  は固液平衡分配係数である。また  $C_n^\delta$ ,

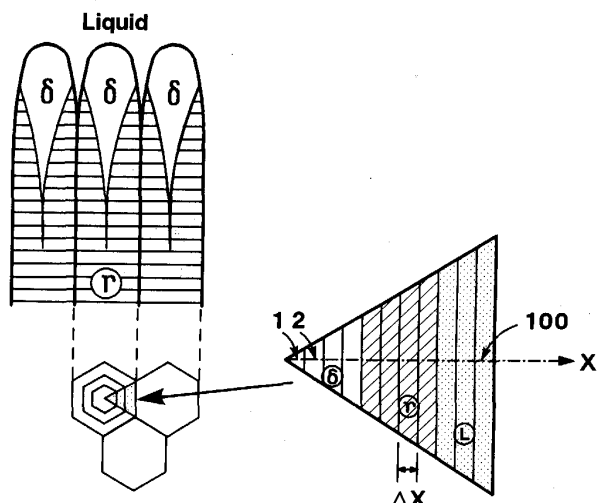


Fig. 7. Schematic diagram showing the longitudinal and transversal cross sections of a dendrite to be analyzed.

Table 3. Equilibrium distribution coefficients between liquid and solid and diffusion coefficients of carbon and manganese in iron.

		$k^{s/l}$	$D (\text{mm}^2/\text{s}) \times 100$
C	$\delta$	0.19 <sup>(8)</sup>	$0.0127 \times \exp(-19450/RT)^2$
	$\gamma$	0.34 <sup>(8)</sup>	$0.0761 \times \exp(-32160/RT)^2$
Mn	$\delta$	0.76 <sup>(9)</sup>	$0.76 \times \exp(-53640/RT)^{10}$
	$\gamma$	0.78 <sup>(9)</sup>	$0.055 \times \exp(-59600/RT)^{10}$

$C_n^{\delta}$  はそれぞれ  $\gamma, \delta$  相での  $n$  成分の濃度で,  $k^{\gamma/\delta}$  は  $\gamma$  相と  $\delta$  相との平衡分配係数である.

3) 液相内での溶質拡散は完全で, 固相内溶質拡散は (3) 式を解いて求めた.

$$\partial C_n^s / \partial t = \partial / \partial x [D_n(T) \partial C_n^s / \partial x] \dots \dots \dots (3)$$

ここで,  $D_n(T)$  は拡散係数である. 初期条件として,

$$t = 0 \rightarrow C_n^s = k^{s/l} C_0 \dots \dots \dots (4)$$

境界条件として, 端部で対称条件

$$x = 0, \lambda_1/2 \text{ で } \partial C_n^s / \partial x = 0 \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $C_0$  は  $n$  成分の初期濃度,  $\lambda_1$  は一次デンドライトアームスペーシングである. 固液界面および  $\delta/\gamma$  変態界面での境界条件は 5) に述べる.

4) 各相内での密度は一定とした.

5) 逐次計算される界面濃度から, 固液界面,  $\delta/\gamma$  変態界面それぞれについて (6) および (7) 式を用いて算出した液相線温度  $T_l^{(7)}$  および  $T_{A_4}$  点温度<sup>2)</sup> が, 与えられた冷却速度で低下する温度と常に一致するように, 界面の進行速度を求めた.

$$T_l = 1536 - 78 \cdot (\text{mass\% C}) - 4.9 \cdot (\text{mass\% Mn}) \dots \dots \dots (6)$$

$$T_{A_4} = 1392 + 1122 \cdot (\text{mass\% C}) + 12 \cdot (\text{mass\% Mn}) \dots \dots \dots (7)$$

計算に用いた拡散係数と平衡分配係数を Table 3 に示す.

#### 4.2 解析結果および考察

##### 4.2.1 解析および実験結果の比較

Fig. 8 は炭素量 0.27 mass% の試料について, 凝固中固相率の増加 ( $f_s = 0.3, 0.5, 0.8$ ), 凝固直後および 1573 K まで冷却した場合のマンガン濃度変化を示したものである.  $f_s = 0.3$  では, 固相は  $\delta$  相単相であり,  $f_s = 0.5$  に達すると, 包晶反応により, 液相に接して  $\gamma$  相が一部生成していることがわかる. そして  $f_s = 0.8$  では固相は  $\gamma$  相単相である. 凝固完了までのマンガンの濃度分布は実験結果 (Fig. 4) とよく一致している.

しかし, この計算では最終要素部が凝固する時, 溶質分配をさせず, 液相濃度のまま凝固するとした. そのため, 凝固完了直後, 最終要素部の濃度とその一つ前の要

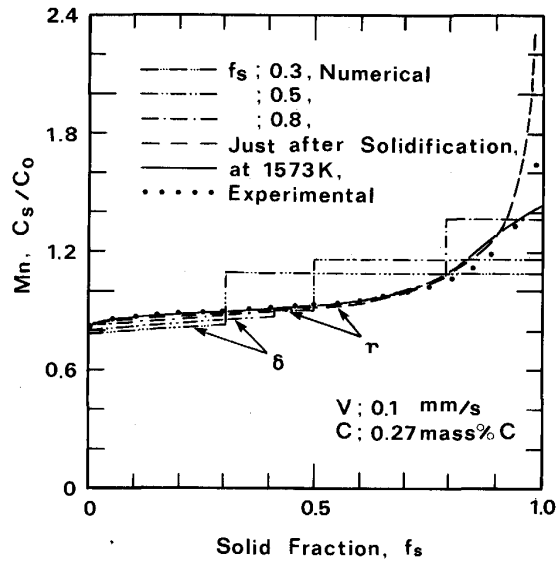


Fig. 8. Change of manganese distribution according to a solid fraction during and after solidification (Numerical results).

素部の濃度との間に大きな濃度差が生じる. この濃度差による固相拡散のため, 次の時間ステップでは最終要素部での溶質濃度が急激に減少する傾向が見られ, 例えば, 1573 K まで冷却した温度での最終凝固部の濃度は著しく低下した. これは数値計算の際, 形状の近似および拡散方程式の1次元化に伴っておきる問題と考えられ, 前者に対しては UESHIMA ら, KOBAYASHI らによる修正が試みられている. しかしながら, これはデンドライトの形状の複雑さに起因する問題であり, 形状の決定および3次元拡散問題など今後の検討を要する. 本計算法では凝固後の固相拡散の影響が軽微と考えられる凝固完了直後から 1 K 冷却した時の溶質濃度を用い, 実験結果と比較した. このような方法により, 凝固完了直後最終要素部の濃度が急激に減少する現象は解消され, 実験結果を良く再現することができた. Fig. 9 は, 凝固速度 0.1 mm/s について, 凝固完了直後から冷却中, マンガン濃度分布での最小値と最大値の変化を示した結果である. ここで, 計算結果と実験値を比較してみると, 凝固完了直後から 1 K 冷却した時の結果が, 実験値と良く一致した. 一方, 炭素量が 0.13% の場合には, Fig. 10 で示すように凝固完了時に包晶反応が進行中であるため, 包晶反応が終了する温度での結果を実験値と比較する必要があった.

以上, 凝固の進行に伴う Mn の溶質分配について述べたが, 炭素の濃度分布は固相内ではほとんど均一であった.

##### 4.2.2 マンガンの偏析におよぼす炭素濃度および凝

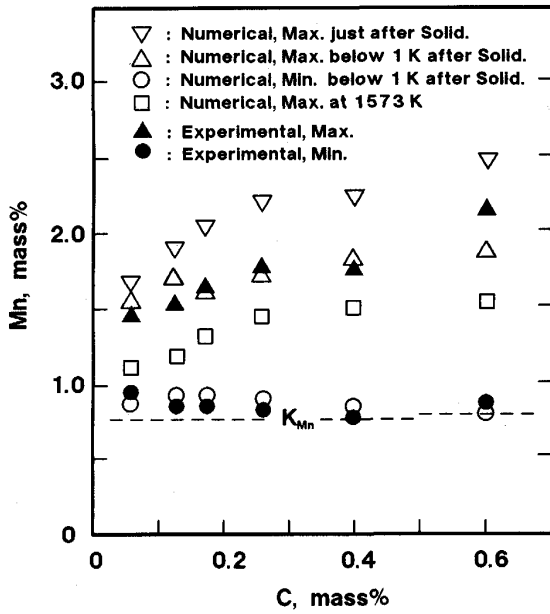


Fig. 9. Change of the maximum and minimum concentrations of manganese in a dendrite with the temperature after solidification (Numerical results).

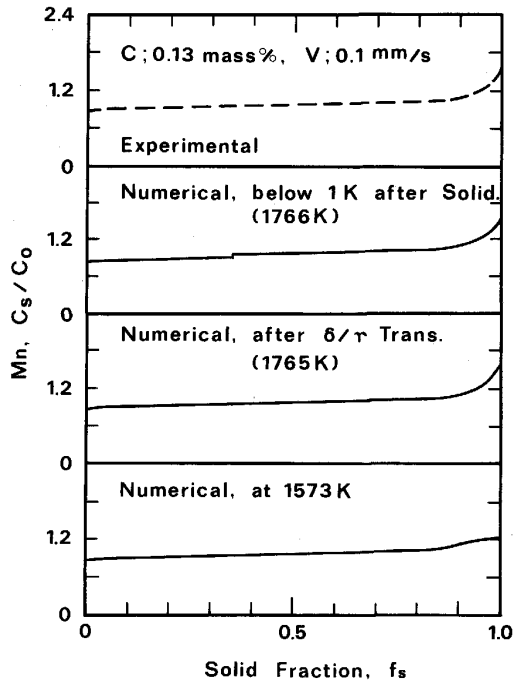


Fig. 10. Change of the distribution of manganese in a dendrite with the temperature after solidification, 0.13 mass% C (Numerical results).

凝固速度の影響

Fig. 11 に凝固速度が 0.1 mm/s の場合、各炭素濃度におけるマンガン濃度分布の計算結果を示す。一方向凝固での実験結果 (Fig. 4) と同様に炭素濃度の増加につ

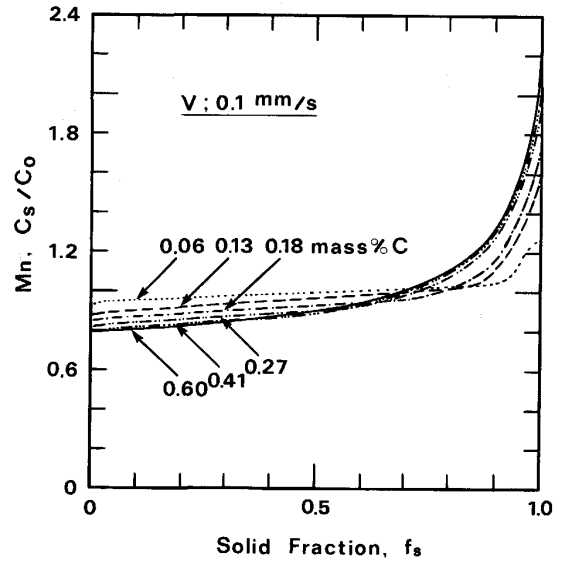


Fig. 11. Effect of carbon concentration on the distribution of manganese in a dendrite with a solid fraction (Numerical results).

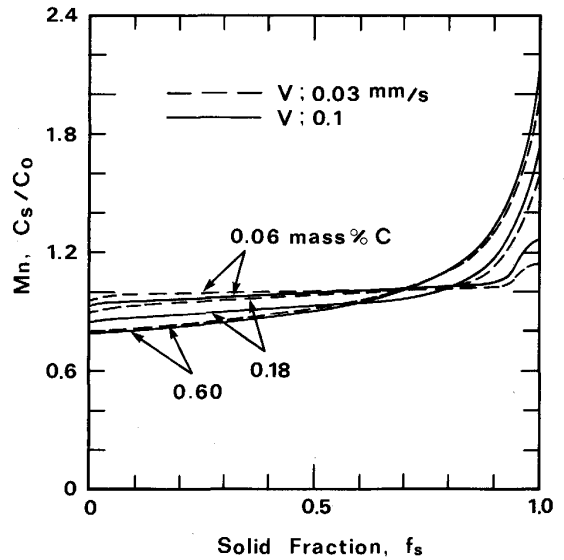


Fig. 12. Effect of solidification rate on the distribution (Numerical results).

れ、マンガンの偏析は増加している。Fig. 9 を見ると、マンガンの最小値は炭素濃度の増加につれ低下し、マンガンの平衡分配 0.76 に近付き、最大値は増加した。なお、 $\delta/\gamma$ 変態時のマンガンの分配係数は 1.03 であるため、包晶反応によるマンガンの再分配はマンガンの最小値と最大値には影響が少ない。しかし、1773 K での  $\delta$ 相でのマンガンの拡散係数は  $\gamma$ 相での拡散係数よりも 100 倍程度速い<sup>10)11)</sup>。そのため炭素の濃度が高いほど、凝固中および凝固後  $\delta$ 相領域で留る時間は短くなり、固相内拡散によるマンガン偏析の均一化が少ない。

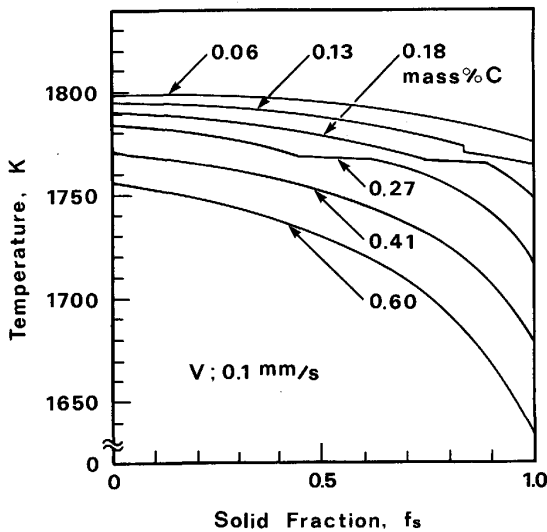


Fig. 13. Relationship between temperature and the solid fraction at various carbon contents (Numerical results).

Fig. 12 は炭素量が 0.06, 0.18, 0.60 mass% の場合、マンガンのマイクロ偏析におよぼす凝固速度の影響を示したものである。Fig. 5 に示した実験結果と同様に、同一炭素量では凝固速度の増大につれ、マンガンの偏析比は増加した。これは凝固速度が増大するほど、 $\delta$ 相領域での滞留時間が減少し、拡散による均一化が減少するためと考えられる。

Fig. 13 は炭素濃度別に固相率の温度変化を示したものである。炭素量 0.13, 0.18, 0.27 mass% の場合、包晶反応の開始、終了により温度-固相率曲線に変曲点が現れる。0.13 mass% では包晶反応の進行時では、固相率はあまり増加せず、曲線の変化の割合が大きい。また、0.41 mass% では凝固初期に包晶反応が完了し、この場合は、曲線の変曲点は見分けにくい。そして、包晶反応を伴う組成の合金では、 $\delta$ 相での温度降下に伴う固相率の増加率は  $\gamma$ 相でのそれより大きい。

## 5. 結 論

一方向凝固した Fe-C-Mn 3元系合金のマイクロ偏析を求め、 $\delta/\gamma$ 変態を考慮した数値解析結果と比較した。その結果、マイクロ偏析の挙動について、以下の点を明らか

にした。

1)  $\delta$ 相と  $\gamma$ 相中のマンガンの拡散係数の大きな差により、炭素濃度が高くなると、固相拡散の影響が大きい  $\delta$ 相領域での滞留時間が減少し、マンガン偏析は増加する。同様の理由により、同一炭素濃度では凝固速度が速くなると、マンガンの偏析は増加した。

2) 凝固速度の増加に伴うマンガン偏析比の増加率は、炭素濃度によって異なり、包晶点で最小となった。これは凝固速度の増加につれ包晶反応温度と  $\delta/\gamma$ 変態終了温度が低下し、その低下量は包晶点で最大になるためと考えられる。また、マンガンの偏析比におよぼすマンガン濃度の影響は見られなかった。

3) これらの結果を用い、固液共存領域における高温変形挙動を記述するための温度と固相率の関係を評価することができた。

最後に、本研究を行うに当たりさまざまな御援助をいただいた住友金属工業(株)研究開発本部鉄鋼技術研究所の安元邦夫博士に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 小林純夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S896
- 2) Y. UESHIMA, S. MIZOKUCHI, T. MATSUMIYA and H. KAJIOKA: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 845
- 3) S. KOBAYASHI, T. NAGAMICHI and K. GUNJI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 543
- 4) 川上公成, 細田義郎, 半明正之: 鉄と鋼, **58** (1972), S97
- 5) 鈴木 真, 北川 融, 宮原 忍: 鉄と鋼, **71** (1985), S1034
- 6) 安元邦夫, 前原泰裕, 長道常昭, 郡司好喜: 鉄と鋼, **71** (1985), S205
- 7) 宮下芳雄: 鉄鋼の凝固 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会凝固部会編) (1977) 付-13
- 8) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1551
- 9) 和田次康, 和田春枝: 日本金属学会講演概要, **31** (1967), p. 174
- 10) J. S. KIRKALDY, P. N. SMITH and R. C. SHARMA: Metall. Trans., **4** (1973), p. 624
- 11) K. NOHARA and K. HIRANO: Proc. Int. Conf. Sci. & Technol. Iron & Steel (1970), p. 1267
- 12) 相山正孝, 梅田高照, 松山隼也: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1094