

# 極低炭素鋼における初期凝固の均一性

梶谷 敏之\*・江阪 久雄\*・若生 昌光\*<sup>2</sup>・三隅 秀幸\*<sup>2</sup>・萩林 成章\*

Regularity of Initial Solidification in Ultra Low Carbon Steel

Toshiyuki KAJITANI, Hisao ESAKA, Masamitsu WAKOH, Hideyuki MISUMI and Shigeaki OGIBAYASHI

**Synopsis :** In order to investigate initial solidification of ultra low carbon steel, dip tests of chill block have been carried out. Large irregularity of shell thickness is obtained in ultra low carbon steel. Deformation of solidified shell increases the irregularity by forming air gap between shell and chill. However, irregular growth is also observed before the shell deformation.

Detail analyses of solidified microstructure reveal the characteristic of the irregular growth in ultra low carbon steel. Fine cellular structure exists near the surface of shell and induces the irregular growth. Number of nuclei in ultra low carbon steel is smaller than that in middle carbon steel.

Furthermore, cooling curve on the onset of solidification is measured using very fine thermocouples. There exists large undercooling for nucleation in the case of ultra low carbon steel.

Based on these microscopic analyses, the irregular growth originates from low nucleation rate in ultra low carbon steel. Fine cellular structure which is due to large undercooling for nucleation, grows from nuclei with high velocity, and results in the irregularity of shell thickness. Then the irregularity is amplified by the deflection of thin shell part.

**Key words :** ultra low carbon steel ; initial solidification ; nucleation ; undercooling ; solidified microstructure ; continuous casting.

## 1. 緒言

連続鋳造において均一な初期凝固シェルを形成させることは、鋳片の表面欠陥を防止するうえで極めて重要である。これまでに、中炭素鋼における初期凝固の不均一に関しては、縦割れ発生機構の解明を目的に多くの研究が行われている。例えば杉谷<sup>1)</sup>は、鋳型底部から強制的に溶鋼を排出させ、鋳型側面から成長した初期凝固シェルの均一性について検討している。また、松宮<sup>2)</sup>は、凝固遅れの生成モデル計算を行い、中炭素鋼の凝固不均一が $\delta/\gamma$ 変態による凝固シェル変形に起因することを理論的に解明している。

これに対して極低炭素鋼では、ピンホール、表層介在物欠陥、さらにはオシレーションマークでの爪形成が大きな問題となっているが、その初期凝固に着目した研究はあまり行われていない。安中<sup>3)</sup>は、スラブ表層の凝固組織に観察されるホワイトバンドで凝固の均一性を評価し、極低炭素鋼で初期凝固が不均一であり、これが表層欠陥の原因となっていることを示唆している。一方三澤<sup>4)</sup>は、鋳型浸漬実験によって、極低炭素領域で初期凝固が非常に不均一になることを報告している。

しかしながら、極低炭素鋼で初期凝固が不均一となる原因については、凝固シェルの変形が指摘されてはいるもの

の、ほとんど明らかになっていない。特にパウダーキャスティングにおける凝固の不均一は複雑な現象であり、その原因を解明することは困難と考えられる。そこで本研究では、鋳型浸漬実験という単純化した系において、極低炭素鋼で初期凝固が不均一となるメカニズムを基礎的に検討した。具体的には、鋳型を溶鋼に浸漬し付着したシェルの凝固組織を詳細に解析するとともに、核生成時の過冷度を独自の方法で計測した。

## 2. 実験方法

### 2・1 鋳型浸漬実験

20kg規模のAr雰囲気気炉において、所定の温度に保持した溶鋼にスチール製の鋳型(200mm<sup>1</sup>×50mm<sup>2</sup>×3.5mm<sup>1</sup>)を浸漬した。試験後、鋳型に付着した凝固シェルの均一性および凝固組織を調査した。Ar雰囲気気炉を使用し脱酸に要するAlの添加量を0.01mass%に抑えることによって、浮遊介在物の凝固シェルへの巻き込みを防止できた。

溶鋼の成分はTable 1に示すように、0.001mass%Cの極低炭素鋼と、比較のため低炭素鋼(0.05mass%C)と中炭素鋼(0.15mass%C)とした。従来、低炭素鋼では初期凝固が均一であり、中炭素鋼では $\delta-\gamma$ 変態によって不均一になりや

平成7年5月9日受付 平成7年7月24日受理 (Received on May 9, 1995; Accepted on July 24, 1995)

\* 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp. 20-1 Shintomi Futtsu 293)

\* 2 新日本製鐵(株)大分技術研究部 (Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Compositions of molten steel used in this study (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Al
Ultra Low Carbon	0.001	tr.	tr.	0.02	tr.	0.01
Low Carbon	0.05	tr.	tr.	0.02	tr.	0.01
Middle Carbon	0.15	tr.	tr.	0.02	tr.	0.01

すいと報告されている。原料は高純度の電解鉄を使用し、凝固組織の顕出を容易にするためPを0.02mass%添加した。凝固に及ぼす炭素の影響をより明確にするため、その他の元素は添加しなかった。

溶鋼のスーパーヒートは40Kとし、鑄型を浸漬速度約1m/sで溶鋼へ浸漬し、0.5~7s保持した後に溶鋼から引き上げた。

試験後、凝固シェルを切断・研磨し、ピクリン酸で腐食して凝固組織を観察した。

2・2 鑄型表面近傍における冷却曲線の測定

大気溶解炉で溶製した10kgの溶鋼に、表面近傍に熱電対を装着した銅鑄型(Fig. 1)を浸漬し、鑄型表面近傍で溶鋼が凝固する過程における冷却曲線を測定した<sup>5)</sup>。本測定方法の特徴は、0.1mmφという非常に細い熱電対を使用することにより、短時間で起こる核生成時の過冷現象を観測可能とした点にある。熱電対の熱接点と鑄型表面との距離は0.5mmとした。熱接点の溶接にあたっては溶接電圧を一定とし、その大きさが0.2mmφ程度となるように管理した。また、前報<sup>5)</sup>ではアルミナ製コーティング剤で熱接点を被覆したが、今回は測定精度を向上させるため被覆しなかった。溶鋼成分は、極低炭素鋼と中炭素鋼であり、溶鋼温度は共に1833Kとした。浸漬にあたっては、鑄型浸漬支持装置を用いて下降速度20mm/sで浸漬し、1s保定した後引き上げた。熱接

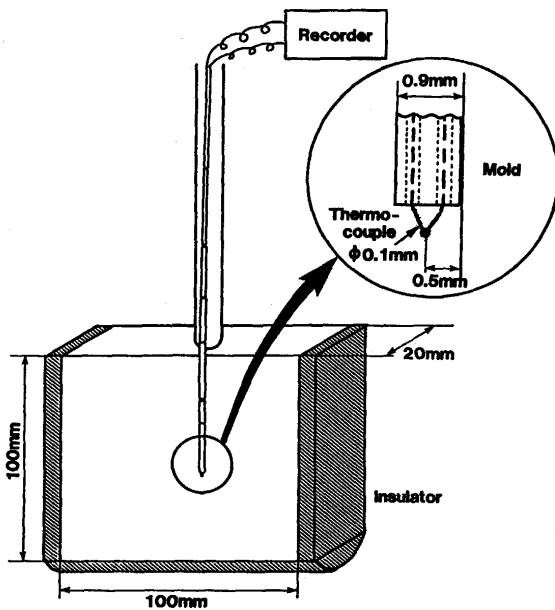


Fig. 1. A schematic view of temperature measurement system near chill surface in dipping test.

点は5.5s間浸漬された。

3. 実験結果

3・1 鑄型浸漬実験

Fig. 2に、鋼種別に凝固シェルの溶鋼側の外観を示す。極低炭素鋼では、低炭素鋼さらには中炭素鋼に比べて、凝固が極めて不均一である。また、その不均一の形態は、 $\delta/\gamma$ 変態起因の中炭素鋼とも大きく異なる。すなわち、中炭素鋼では凝固シェル表面の凹凸の周期が規則的であるのに対して、極低炭素鋼では不規則である。

つぎに、極低炭素鋼で浸漬時間を変更する試験を行った。Fig. 3に、初期凝固シェル外観の浸漬時間による変化を示す。まず、浸漬初期(浸漬1s)において、すでに凝固が不均一であることがわかる。さらに、その後の凝固シェルの成長にともなって、凝固不均一のピッチと深さが大きくなっている。

Fig. 4は、浸漬時間0.5sと5sにおける凝固シェルの断面写真である。浸漬0.5sでは、凝固不均一は生じているものの、

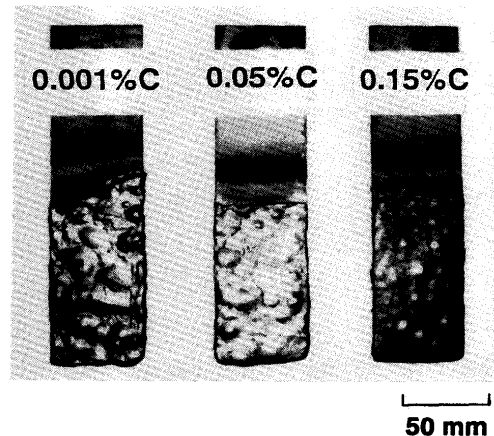


Fig. 2. Appearance of solidified shells after the dipping test as a function of carbon content.

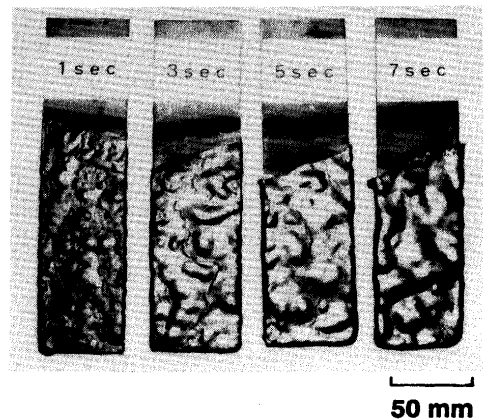


Fig. 3. Change of shell appearance by dipping period in ultra low carbon steel.

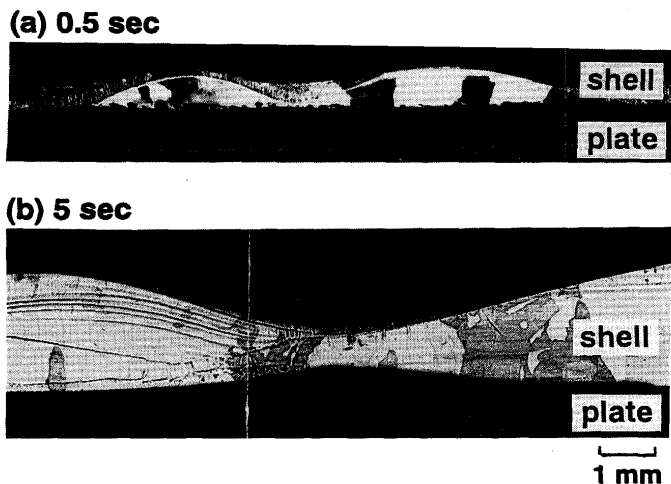


Fig. 4. Cross section of solidified shell of ultra low carbon steel after dip tests. (a) dipping period : 0.5 sec, (b) dipping period : 5 sec.

凝固シェルが鋳型から浮き上がった様子は認められない。一方、浸漬時間 5 s では凝固遅れ部において著しいシェルの浮き上がりが観察される。このシェルの浮き上がりは、Fig. 5 に示したように、1 s 以上で発生している。したがって、浸漬時間 1 s 以上では、この浮き上がりが凝固不均一に関与している。

浸漬初期、すなわち浸漬 0.5 s で凝固が不均一となる原因を明確にするため、凝固組織を解析した。

Fig. 6 に、(a) 中炭素鋼と (b) 極低碳素鋼の断面凝固組織を示す。Fig. 7 は、Fig. 6 (b) の一部をさらに高倍率で観察したものである。極低碳素鋼で特徴的なことは、鋳型側最表層に微細で 2 次枝の見られないセル状の凝固組織(以下微細組織と称す)が観察される点である。そのセル間隔は約 10  $\mu\text{m}$  である。微細組織に続いて、バンド状の負偏析帯(以下ホワイトバンドと称す)が存在し、さらにセル間隔が 70  $\mu\text{m}$  程度と粗い凝固組織へと移行している。一方、中炭素鋼では、極低碳素鋼で見られたような明瞭な微細組織は観察されず、2 次枝のあるデンドライトが表面から連続的に存在している。

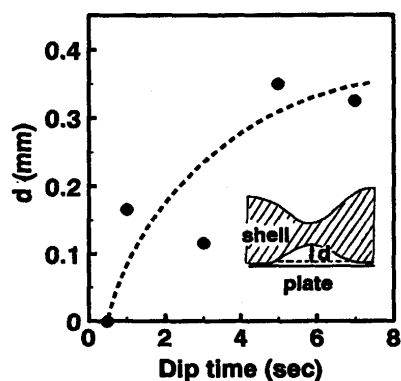


Fig. 5. Change of shell deformation by dipping time in ultra low carbon steel.

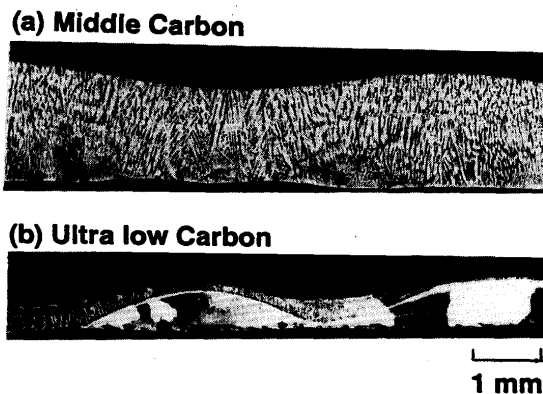


Fig. 6. Difference of solidification microstructure between (a) middle carbon and (b) ultra low carbon steel.

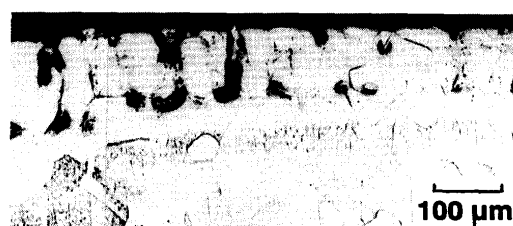


Fig. 7. Solidification microstructure of ultra low carbon steel (high magnification of Fig.6(b)).

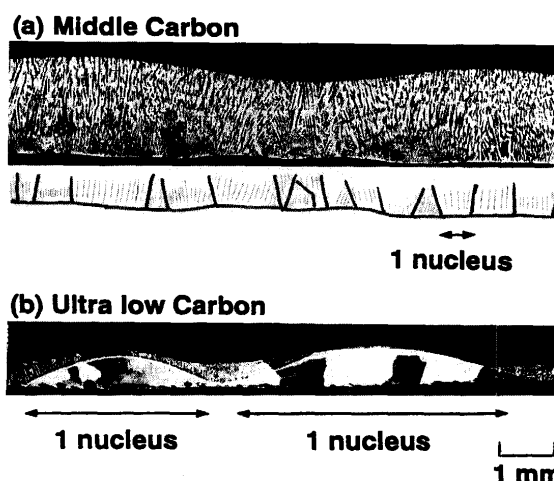


Fig. 8. Number of nuclei at the surface of solidified shell.

次に、鋳型表面での核生成の個数を凝固組織から見積もった。中炭素鋼では、1 次デンドライトが同一方向に成長しているデンドライトの群を、ひとつの核から生成した粒と考えて、1 次デンドライトの方向が極端に変化している位置で粒と粒の境界線を引いた (Fig. 8 (a))。これより、中炭素鋼では核生成が約 1 mm 程度の間隔で起こっていることがわかる。一方、極低碳素鋼では Fig. 8 (b) に示したように、核生成の間隔が 3 ~ 5 mm と、中炭素鋼に比べて大きい。

### 3・2 鋳型表面近傍における冷却曲線の測定

Fig. 9 に鋳型表面近傍に設置した熱電対で測定した冷却曲

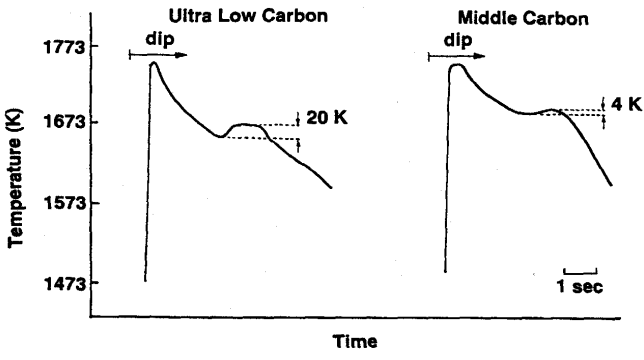


Fig. 9. Typical cooling curves near the chill surface in ultra low carbon and middle carbon steel.

線を示す。浸漬と同時に温度は急激に上昇し、その後鑄型により冷却される。その過程で温度は極小点に達した後復熱しその後再び下降している。この温度の極小点と極大点の差は、極低炭素鋼では約20Kであり中炭素鋼の約4 Kに比較して大きい。

### 4. 考察

#### 4.1 熱電対による過冷度の測定方法の妥当性

冷却曲線を測定後、鑄ぐるまれた熱接点近傍の凝固組織を調査し、凝固組織がFig. 6, 8で示した鋼製の鑄型を浸漬したものと同様であり、熱接点は核生成の起こった位置に存在することを確認した。また、シェルの浮き上がった位置は熱接点から10mm以上離れていたことから、復熱は浮き上がりによるものではない。別途測定した本測定系の時定数は0.1s以下であり、温度の絶対値は正確には測定できないものの相対的変化は計測されている。

通常、核生成が起こった温度と液相線温度の差が核生成のための過冷度として定義されている。そして過冷度がそれほど大きくない場合には液相線温度付近まで復熱することが多い。上述のように液相線温度等、温度の絶対値が正確に測定できていないため、ここでは極大値を液相線温度と仮定し、極大値と極小値との差を核生成のための過冷度と定義する。核生成のための過冷度は極低炭素鋼では20Kであり、中炭素鋼の4 Kに比べて大きい。

#### 4.2 極低炭素鋼における鑄型表面での核生成

Fig. 4において浸漬初期はシェルが浮き上がっていないにもかかわらず、すでに凝固が不均一になっていることを示した。したがって、極低炭素鋼の凝固不均一はシェルの変形によるエアギャップの生成のみで説明することはできない。そこで、浸漬初期に不均一が生成するメカニズムを以下に検討する。

まず、極低炭素鋼で過冷度が大きくなる理由について考える。Turnbull and Fisher<sup>6)</sup>の古典的核生成理論によれば、均一核生成における核生成頻度(J)は、以下の式で与えられる。

$$J = n(kT/h) \exp(-\Delta G_A/kT) \exp(-16\pi/3 \cdot \sigma_{sl}^3/\lambda^2(\Delta T/T_m)^2 kT) \quad (/m^3 \cdot s) \quad (1)$$

ここで用いた記号およびその値は末尾にまとめて示した。本来、鑄型表面における核生成は不均一核生成として議論すべきであるが、その場合には溶鋼-鑄型間および固体鋼-鑄型間の界面エネルギーという不明瞭な変数の影響を受ける。そこで均一核生成の速度式(1)を用いた。

鋼の固液界面エネルギー( $\sigma_{sl}$ )は炭素濃度の低下により著しく増加することが知られている<sup>7,8)</sup>。その一例として、大橋らがデンドライトの曲率から求めた結果をFig.10に示す<sup>7)</sup>。ここで、固液界面エネルギーを

$$\sigma_{sl} = 600 - 400(\text{mass}\%C) \quad (mJ/m^2) \quad (2)$$

と直線近似し、(1)式に代入して、過冷度5 Kにおける核生成頻度を計算した。その結果をFig.11に示す。極低炭素領域では、核生成頻度が著しく小さいことがわかる。したがって、極低炭素鋼で核生成のための過冷度が大きくなるのは、核生成頻度が小さいからであると考えられる。

このように核生成頻度が小さいことは、凝固組織からも

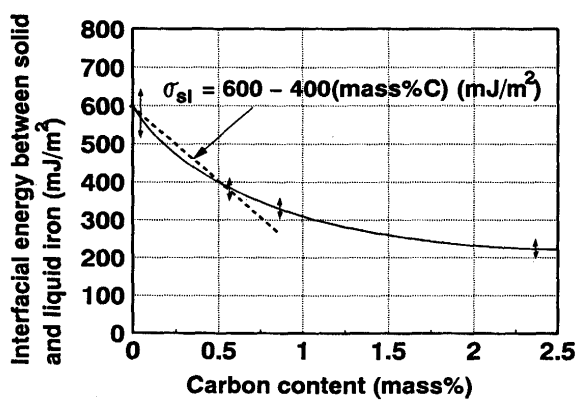


Fig. 10. Change of solid/liquid interfacial energy by carbon content estimated from dendrite tip radius after Ohashi and Fischer<sup>7)</sup>.

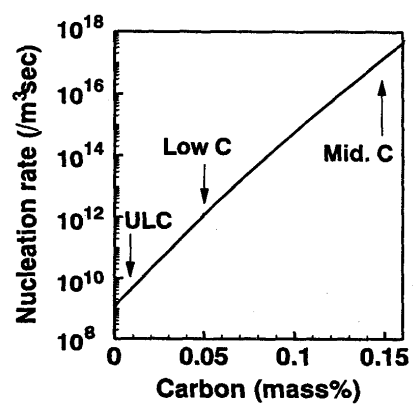


Fig. 11. Calculated results of nucleation rate as a function of carbon content at a undercooling of 5K.

理解できる。Fig. 8で極低炭素鋼では核生成の間隔が中炭素鋼に比べて大きいことを示したが、これは極低炭素鋼で核生成頻度が小さいことに起因していると考えられる。

4・3 核生成時の過冷却がその後の成長に及ぼす影響

まず、極低炭素鋼における凝固組織の形態について議論する。Fig. 6に示したように、中炭素鋼ではデンドライト状であるのに対して、極低炭素鋼では2次枝のないセル状の凝固組織となる。これは、極低炭素鋼の凝固温度範囲が小さいことに起因している。セルデンドライト遷移は次式の条件で起こる<sup>9)</sup>。

$$V_{tr} = G \cdot D / \Delta T_0 \cdot k \dots\dots\dots (3)$$

平居の式<sup>10)</sup>を用いれば、極低炭素鋼では凝固温度範囲( $\Delta T_0$ )が10Kであり中炭素鋼の71Kに比べて小さいため、セルデンドライト遷移が起こる臨界の成長速度( $V_{tr}$ )は、熱的条件が同じであれば約7倍となる。

次に、極低炭素鋼で過冷却が大きいことが、核生成後のセルの成長に与える影響について検討する。Fig. 6, 7に示したように極低炭素鋼では、微細組織、ホワイトバンドさらには粗いセル組織へと、凝固組織が遷移している。これは極低炭素鋼の初期凝固がFig.12に示す3つのステップからなるためと考えられる。図中で実線は各ステップの温度分布を、破線はひとつ前のステップでの温度分布を示している。

まず第1ステップでは、極低炭素鋼では核生成時の過冷却が大きいために、核生成後に鑄型表面から急速なセルの成長が起こり、微細組織が形成される。これは、極低炭素鋼でのみ微細組織が存在していることから明らかである。続く第2ステップでは、急激な潜熱の放出が起こり凝固が停滞する。その結果凝固組織が、微細組織からホワイトバンドへと遷移する。さらに、第3ステップに至ると、熱伝導が支配する凝固へ移行し、粗いセル組織となる。

次に、このようなセルの成長が凝固不均一に及ぼす影響について考察する。上述のように、ホワイトバンドが過冷却の解消による成長の停滞と考えれば、Fig. 6 (b)においてホワイトバンドが同じ時刻に生成したと仮定することは妥

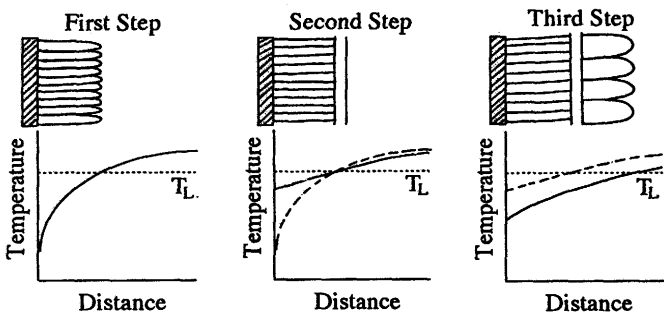


Fig. 12. Physical model of transition of solidification microstructure in ultra low carbon steel.

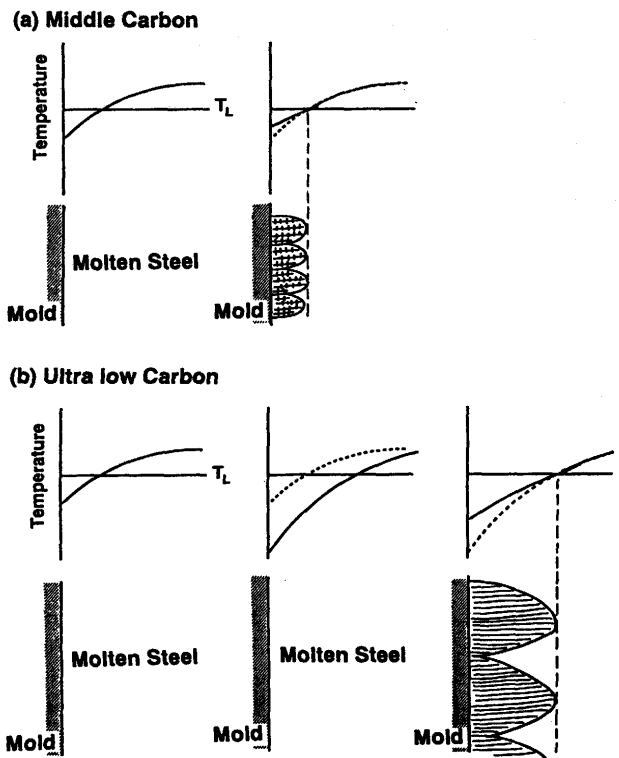


Fig. 13. Physical model of irregular growth caused by nucleation.

当である。したがって、凝固不均一はFig.12に示した第1ステップにおいてすでに生成していたと考えられる。Fig.13は、初期凝固時の鑄型表面近傍の温度場の経時変化とそれともなう凝固の進行を模式的に示したものである。Fig.12と同様に、図中の実線は各時刻の温度分布を、破線はひとつ前のステップの温度分布を示している。極低炭素鋼では大きな過冷却で核生成が起こるため、核生成が起こった位置では第1ステップでセルが急速に成長し、核生成が起こらなかった場所との間に大きなセル厚の差が生じる。

一方中炭素鋼では、小さな過冷却で核生成が起こるために、その後の成長速度は小さい。したがって、核生成が起こった位置と起こらなかった位置でセル厚の差は小さくなる。

以上より、極低炭素鋼ではまず核生成頻度が小さいために核生成～成長した部位と核生成が生じなかった部位でセル厚に大きな差が発生し、その後凝固遅れ部が浮き上がることで不均一がさらに拡大すると考えられる。

5. 結言

極低炭素鋼で初期凝固が不均一となるメカニズムを解明することを目的に、鑄型浸漬実験において、鑄型表面近傍での冷却曲線の測定と凝固組織の解析を行い、以下の点を明らかにした。

(1)極低炭素鋼では、低炭素鋼さらに中炭素鋼と比較して、初期凝固が不均一である。

(2) 極低炭素鋼では、シェルが鑄型から浮き上がった場所で凝固が遅れているが、浮き上がりが起こる以前に、すでに凝固不均一が生成している。

(3) 極低炭素鋼では、鑄型表面近傍に微細な凝固組織が観察される。

(4) 極低炭素鋼では、鑄型表面における核生成の個数が中炭素鋼に比べて少ない。

(5) 極低炭素鋼では、鑄型表面での核生成のための過冷度が大きい。

これらより、極低炭素鋼の初期凝固不均一は、核生成頻度が小さいことに起因すると考えられる。すなわち、極低炭素鋼では固液界面エネルギーが小さいために、鑄型表面での核生成の個数が少ない。しかも、大きな過冷度で核生成が起こるために、核生成後の成長速度が大きい。その結果、核生成～成長の起こった位置と起こらなかった位置でシェル厚に大きな差が生じ、さらにその後シェルが変形することで不均一が拡大する。

### 記号

J : 核生成頻度 ( $/m^3 \cdot s$ )  
 n : 単位体積あたりの液相中の原子数  $= 7.52 \times 10^{28} (/m^3)$   
 k : ボルツマン定数  $= 1.38 \times 10^{-23} (J/K)$

h : プランク定数  $= 6.6256 \times 10^{-34} (J \cdot K)$   
 $\Delta G_A$  : 固体晶出のための活性化エネルギー  $= 2.54 \times 10^{-20} (J/atm)$   
 $\sigma_{sl}$  : 固液界面エネルギー ( $mJ/m^2$ )  
 $\lambda$  : 単位体積あたりの融解エンタルピー  $= 5.50 \times 10^{11} (J/m^3)$   
 T : 温度 (K)  
 $\Delta T$  : 過冷度 (K)  
 $T_m$  : 液相線温度  $= 1807 - 80(mass\%C) (K)$   
 $V_{tr}$  : セルゲンドライト遷移が起こる臨界の成長速度 ( $m/s$ )  
 G : 固液界面での液相側の温度勾配 ( $K/m$ )  
 D : 液相中での溶質の拡散係数 ( $m^2/s$ )  
 $\Delta T_0$  : 凝固温度範囲 (K)  
 k : 溶質の平衡分配係数

### 文 献

- 1) 杉谷泰夫, 中村正宣, 渡部忠男: 鉄と鋼, **67** (1981), p.1508
- 2) 松宮 徹, 佐伯毅, 田中 純, 有吉敏彦: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1782
- 3) 安中弘行, 山中量一, 井上 健, 斎藤 忠: 鉄と鋼, **81** (1995), p.529
- 4) 三澤健司, 山村英明, 水上義正: 材料とプロセス, **7** (1994), p.1147
- 5) 江阪久雄, 白神孝之, 溝口利明, 荻林成章: 鉄と鋼, **81** (1995), p.631
- 6) D.Turnbull and J.C.Fisher: J.Chem.Phys., **17** (1949), p.71
- 7) 大橋徹郎, W.A.Fischer: 鉄と鋼, **61** (1975), p.3077
- 8) 小野隆浩, 梅田高照, 木村康夫: 日本学術振興会, 製鋼第19委員会, 凝固現象協議会, 19委-10403, 凝固-313, (1982年5月)
- 9) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, (1983), [Trans.Tech.Pub.]
- 10) 平居正純, 金丸和男, 森 久: 日本学術振興会, 製鋼第19委員会, 凝固現象協議会, 19委-8837, 凝固-46, (1968年12月)