

溶融鉄の表面張力と凝固界面における 介在物捕捉に及ぼすPおよびTiの影響

横山 隆宏*・上島 良之*・笹井 勝浩*・水上 義正*²・垣見 英信*³・加藤 誠*³

Effect of P and Ti on Surface Tension of Molten Iron
and Entrapment of Inclusion by Liquid/Solid Interface in Molten Steel

Takahiro YOKOYAMA, Yoshiyuki UESHIMA, Katsuhiko SASAI, Yoshimasa MIZUKAMI, Hidenobu KAKIMI and Makoto KATO

Synopsis : Surface tension of molten iron and molten ferroalloys was measured by a sessile drop method in order to make clear the effect of P and Ti on surface tension of liquid iron in the concentration range of less than 1 mass%. Based on the present results, effect of P, Ti, Mn and C on entrapment of alumina inclusion in a solidified shell was discussed, taking account of gradient of boundary tension between alumina inclusion and molten iron in a boundary layer at a solidification front.

Key words : surface tension ; molten steel ; inclusion ; entrapment ; solidification.

1. 緒言

連続铸造铸片の品質を向上させるためには、アルミナ等の介在物を低減させることが重要な課題の1つである。特に鋼種の差、すなわち成分の差によって、表面欠陥となる介在物の铸片内の発生状態が異なることは良く知られている。この現象は、铸型内における初期凝固シェルの形状以外に介在物と溶鋼間に働く界面張力勾配による力が重要な因子であると言われている^{11,12)}。介在物と溶鋼間の界面張力は溶鋼の表面張力から推定できるので、本研究では、測定値の乏しいPおよびTiを微量濃度含んだ溶鉄の表面張力を静滴法により測定した。その結果に基づき介在物の凝固界面への捕捉速度を考察した。

2. 実験方法

2.1 測定原理

Fig. 1 に示すように水平面上に液滴を静置させ、その輪郭形状を読みとり、(1)式により表面張力 γ を求める静滴法を用いた¹⁾。

$$\gamma = g(\rho_L - \rho_G)(b^2/\beta) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 g は重力加速度、 ρ_L 、 ρ_G は、それぞれ溶鉄と雰囲気ガスの密度、 b は頭頂点Aにおける曲率半径、 β はBashforthとAdamsの表を用いて x/z の値から求められるパラメー

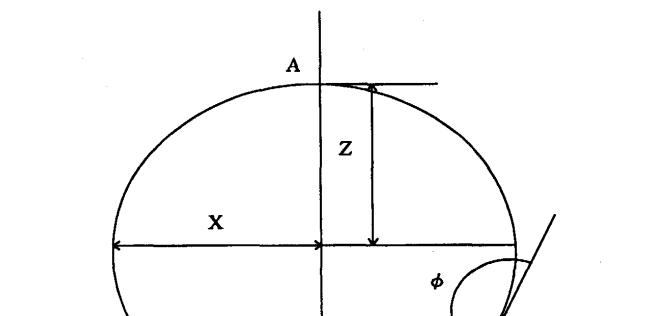


Fig. 1. Shape of a sessile drop.

タである。本実験では、次節の方法で撮影した試料輪郭像から計算機により二値化画像を作成し、この画像データの頭頂点および最大豊隆部の座標値から、 b および β を求めた。次に、この b および β を初期値として理論滴形状を計算し、実際の輪郭像と比較して、最小二乗法により偏差が最小となる b と β を繰り返し収束計算により求めた。このようにして、求めた b と β および前報²⁾に準じて実測した密度値を用いて(1)式により γ を決定した³⁾。

2.2 測定方法

用いた実験装置および実験手順は前報²⁾で示したとおりである。測定に用いた純鉄、Fe-P合金、Fe-Ti合金の組成をTable 1に示す。本試料の作成は次のとおりである。電解鉄を原料として真空溶解炉で溶解し、Al脱酸、成分調整を行った後、溶鋼を鉄製サンプラー(直径30mm、高さ55mm)

平成9年2月20日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Feb. 20, 1997; Accepted on May 16, 1997)

* 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi, Tokai, 476)

* 2 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (現：(財)金属系材料研究開発センター) (Nagoya R&D Labs., Nippon Steel Corp., now The Japan Research and Development Center for Metals)

* 3 工業技術院名古屋工業技術研究所 (National Industrial Research Institute of Nagoya, Agency of Industrial Science and Technology)

Table 1. Chemical composition of samples (%)

alloys	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	Mo	Cu	Ni	O	N
pure Fe	<0.002	0.002	0.01	<0.001	0.001	0.002	-	0.008	0.001	0.002	0.003	0.0074	0.001
Fe-0.05%P	<0.002	0.004	0.01	0.050	0.001	0.002	0.002	-	-	-	-	0.0055	0.001
Fe-0.1%P	<0.002	0.004	0.01	0.107	0.001	0.001	0.002	-	-	-	-	0.0037	0.001
Fe-1%P	<0.002	0.004	0.01	1.0	0.001	0.001	0.002	-	-	-	-	0.0028	0.001
Fe-0.15%Ti	<0.002	0.001	0.01	0.001	0.0003	0.01	0.137	-	-	-	-	0.0018	0.001
Fe-0.5%Ti	<0.002	0.002	0.01	0.001	0.0003	0.02	0.536	-	-	-	-	0.0018	0.001

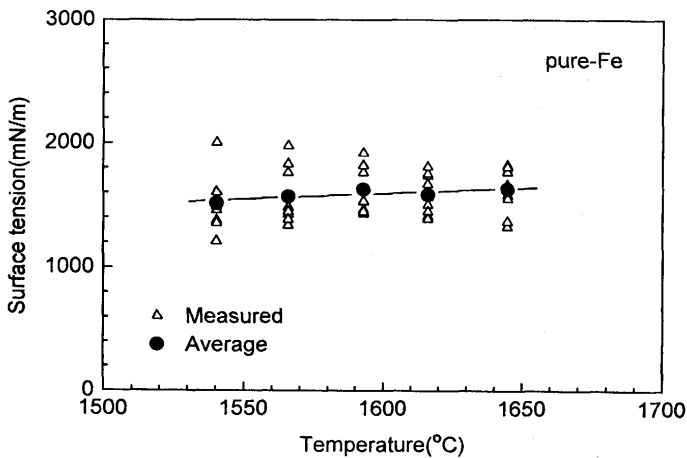


Fig. 2. Variation of surface tension of pure Fe melt with temperature.

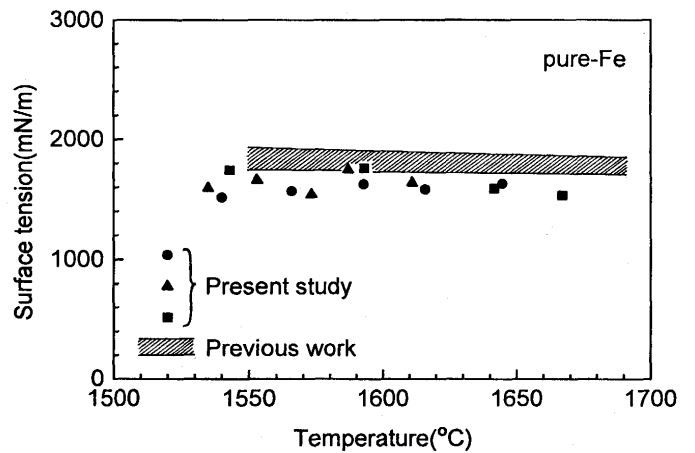


Fig. 3. Variation of surface tension of pure Fe melt with temperature.

により採取した。これを、直径 5 mm のコマ状に旋盤加工したものを試料とした。Al 脱酸は、溶解酸素の影響を低減するために、Al 濃度 0.01 mass% (以下、特に断らない限り % と表す) を目標に添加した。試料は、十分脱脂、脱水、乾燥した後、測定前後に秤量した。

3. 実験結果

3・1 溶融純鉄の表面張力

純鉄の表面張力を融点から 1650°C にわたって、測定した結果の一例を Fig. 2 に示す。△ は 1 回の実験において同一温度で 1 方向から測定した 1 回の値であり、● は 6 方向から測定した平均値である。温度の増加に伴って表面張力は若干増加している。同様の測定を 3 回行い測定した表面張力の 6 方向の平均値を従来の報告値³⁾と比較して Fig. 3 に示す(●▲■)。本結果は従来の報告値より大きな差はないが若干低めである。この原因は試料に含まれる酸素の影響と考えられるがこの点は次章で考察する。

3・2 溶融鉄の表面張力に及ぼす P および Ti の影響

3・2・1 P の影響

3 種類の Fe-P 合金について、融点から 1650°C における表面張力を測定した。0.05% P では表面張力の温度依存性は

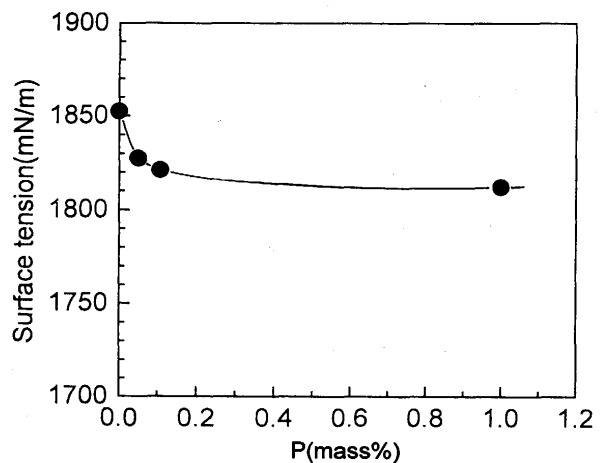


Fig. 4. Variation of surface tension of Fe-P melts with P content at 1600°C.

なかったが、0.1% 以上の P 濃度では温度上昇に伴い表面張力は減少した。1600°C における溶融鉄の表面張力に及ぼす P 濃度の影響を Fig. 4 に示す。P の添加により、P 濃度が 0 ~ 0.1% の範囲で表面張力が低下し、0.1 ~ 1% までの P 濃度範囲ではほとんど変化しないことがわかった。

3・2・2 Ti の影響

2 種類の Fe-Ti 合金について、融点から 1650°C における

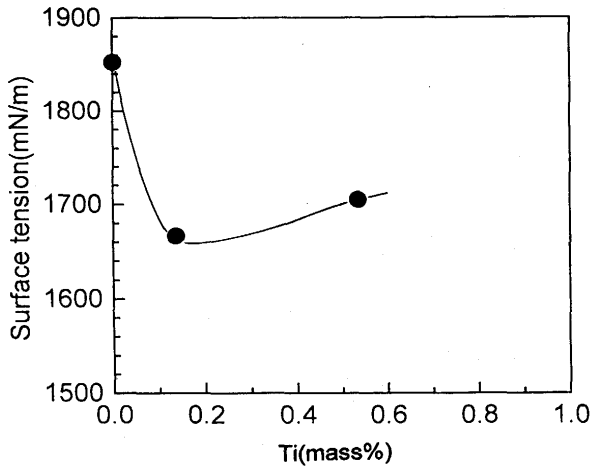


Fig. 5. Variation of surface tension of Fe-Ti melts with Ti content at 1600°C.

表面張力を測定した。Tiの場合も温度の増加に伴い表面張力が減少した。1600°Cにおける溶融鉄の表面張力に及ぼすTi濃度の影響をFig. 5に示す。Tiの添加により、Ti濃度が0~0.1%までは一旦表面張力が低下し、それ以上のTi濃度では増加することがわかった。

4. 考察

4.1 表面張力の測定精度

前述のとおり、純鉄の表面張力の本測定結果は従来の報告値より若干低い。また、表面張力の温度係数が正である。純鉄に酸素が溶解した場合、表面張力は低下することが良く知られている³⁾。また瀧内ら⁴⁾は、表面張力の温度係数は約0.007%より低い酸素濃度では負となり、それより高い酸素濃度では正になることを示している。本実験では、Table 1に示したとおり、全酸素濃度が0.0074%と高い。Al濃度が0.002%であったので、全酸素濃度は概ね溶解酸素と考えて良い。従って、本結果の表面張力の正の温度係数は、瀧内らの知見に従えば、溶解酸素の影響と考えられる。そこで、表面張力に及ぼす溶解酸素の影響を除くために(2)式³⁾を用いて酸素濃度をゼロに補正した値を求めた。

$$\gamma_{Fe} = \gamma_{Fe-O} + 7490 \cdot [at\%O] \quad (mN/m) \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 γ_{Fe-O} は溶融 $Fe-O$ 合金の表面張力、 γ_{Fe} は溶融純鉄の表面張力である。補正結果を従来の報告値¹²⁾と比較してFig. 6に示す。補正を施すと本測定値は、従来の報告値のほぼ中央の値に相当し妥当と考えられる。鉄合金についても同等の酸素の影響があると考え、Fe-P合金、Fe-Ti合金の測定結果も全て同様の補正を行った。結果をTable 2に示す。なお、測定値のばらつきは標準偏差で示すと1方向からの1点の測定値では±160mN/m、6方向からの多数点の測定の平均値は±50mN/mであった。

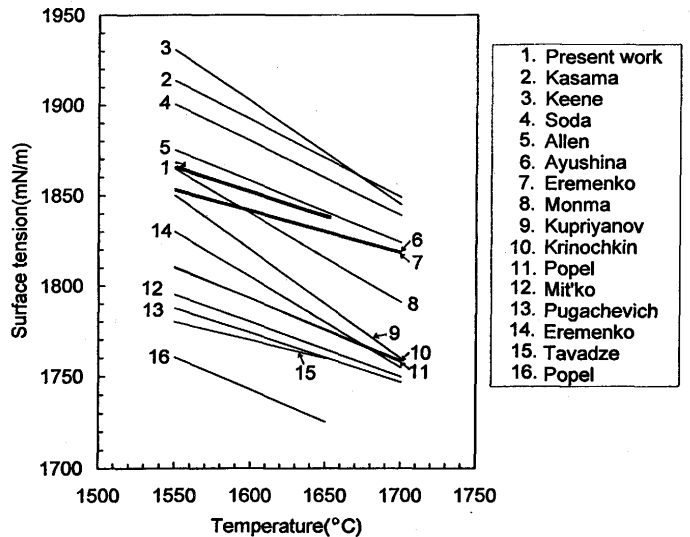


Fig. 6. Surface tension of pure Fe. Reported data were cited from Ref.3).

Table 2. Measured and calibrated surface tension at 1600°C.

alloys	$\sigma_{meas.}$	$\Delta\sigma$	$\sigma_{calib.}$
pure Fe	1676	+193	1852
Fe-0.05%P	1685	+143	1828
Fe-0.1%P	1726	+ 96	1822
Fe-1%P	1737	+ 73	1810
Fe-0.15%Ti	1627	+ 47	1674
Fe-0.5%Ti	1658	+ 47	1705

$\sigma_{calib.} = \sigma_{meas.} + \Delta\sigma$ $\Delta\sigma$ was calculated by Eq.(2) with oxygen contents shown in Table 1.

4.2 溶融Fe-P合金、溶融Fe-Ti合金の表面張力の従来知見との比較

溶融Fe-P合金の本実験結果を、従来の報告値⁵⁻⁸⁾と比較してFig. 7に示す。本実験結果は、従来の報告値のうち、Dyson⁶⁾およびKozakevitchら⁷⁾の結果とほぼ一致しており妥当と考えられる。いずれの結果からもPの添加により表面張力が低下する。特に本実験から、0.1%以下の希薄P濃度の領域で表面張力が顕著に低下することがわかった。Tsarevskiiら⁸⁾、Dragomir⁵⁾の結果は、Pを含まない純鉄の表面張力が過去の報告値に比べて相当低いので、本結果との比較は控える。

次に、溶融Fe-Ti合金の表面張力の本実験結果を、過去の報告値^{13,14)}と比較して、Fig. 8に示す。SmirnovらはTiの添加により表面張力が若干増加すること、一方、岸本らは、顕著に低下することを報告している。本実験では、Ti濃度0.15%以下では岸本らの結果と同様、Tiの添加により低下するが、それ以上の濃度では増加する結果を得た。岸本ら¹³⁾

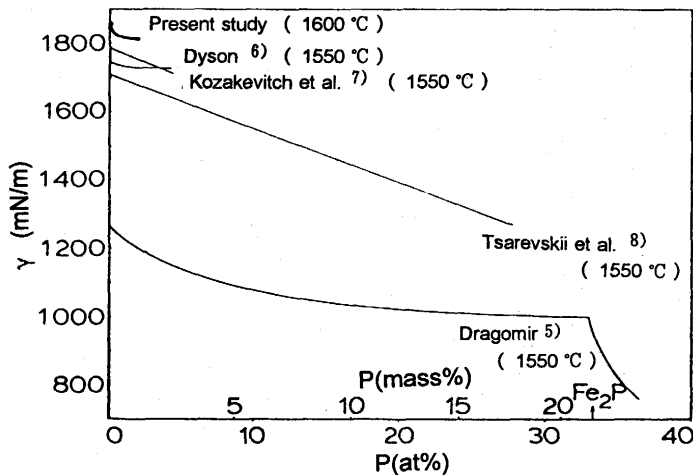


Fig. 7. Surface tension of Fe-P alloys.

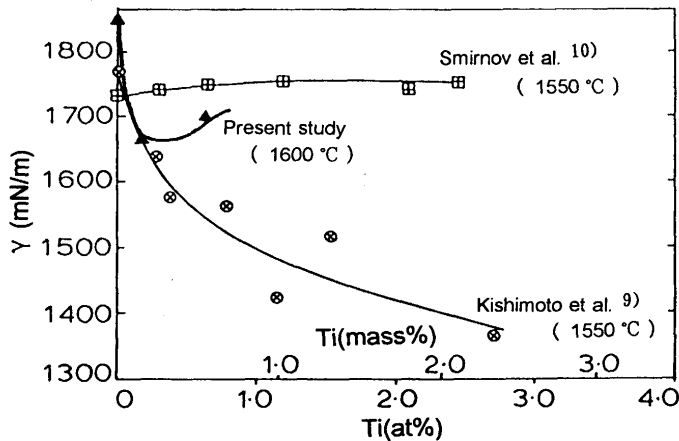


Fig. 8. Surface tension of Fe-Ti alloys.

は、Ti濃度とともに表面張力が著しく低下する理由は、水素を雰囲気ガスとして用いたため、試料表面への水素の化学吸着あるいはTiの表面濃縮が生じたことによると推定している。本実験では、精製Arを用いており、このような雰囲気ガスの影響は無視できる。また、溶解酸素の影響も前述のとおり補正しており、その影響も除外した。従って、本結果は測定点数は少ないが、妥当な結果と考えられる。

4.3 凝固殻への介在物の吸引捕捉に及ぼす合金元素の影響

凝固進行中の固液界面前方は、マイクロ偏析により溶質濃度が高くなるのでこの部分の表面張力が変化し、濃度境界層中に表面張力勾配が生じる。これにより、向井ら^{11,12)}が指摘しているように、溶鋼中の介在物に力が加わり、凝固界面に引きつけられるため、介在物が凝固界面に捕捉されやすくなる可能性がある (Fig. 9)。そこで、凝固進行中の固液界面前面における濃度境界層中のアルミナ粒子の界面張力勾配による運動速度Vを、向井らの方法¹²⁾により(3)式および(4)式を用いて算出する。

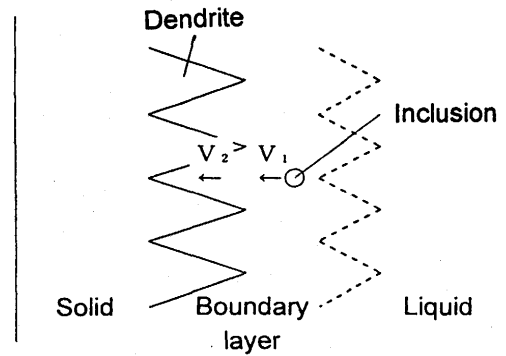


Fig. 9. Behavior of inclusions at a solidification front.

Table 3. Equilibrium distribution coefficient K_0 ^{17,18)}, diffusion coefficients in liquid D_L ¹⁾ and those in solid D_s ¹⁹⁾.

elements	K_0	$D_L(\text{cm}^2/\text{s})$	$D_s(\text{cm}^2/\text{s})$
C	0.19	8.4×10^{-5}	5.6×10^{-7}
Mn	0.77	5.5×10^{-5}	2.4×10^{-7}
P	0.23	2.3×10^{-5}	6.3×10^{-7}
Ti	0.4	5.7×10^{-5}	2.1×10^{-7}

$$V = -(4RK/9\eta)/(1 + (9/8)R/(x-R)) \dots\dots\dots (3)$$

$$K = (d\gamma_b/dC_L)(dC_L/dx) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、Vは介在物の移動速度、 η は溶鉄の粘度 (= 5 cP)、 C_L は境界層中の溶質濃度、 γ_b は介在物と溶融鉄間の界面張力、Rは介在物の半径 (= 20 μ m)、xは介在物から凝固界面までの距離、Kは境界層中の界面張力勾配である。まず dendrait 先端界面前方における介在物の移動速度V₁を見積もる。この場合、(4)式右辺の(dC_L/dx)は dendrait 先端界面前方における濃度勾配である。そこで Burtonの解析式((5)と(6)式)を用いて計算した。

$$C_L = C_0(K_E + (1-K_E) \times \exp(-V_s(x-\delta)/D_L)) \dots (5)$$

$$K_E = K_0/(K_0 + (1-K_0) \times \exp(-V_s\delta/D_L)) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 C_L は境界層中の溶質濃度、 C_0 は凝固前の液相の溶質濃度 (= 0.01%)、 D_L は溶質の拡散係数、 K_E は実効分配係数、 V_s は凝固界面移動速度 (= 5 $\times 10^{-2}$ cm/s)、xは介在物から凝固界面までの距離、 δ は境界層の厚さ、 K_0 は平衡分配係数である。Table 3に用いた D_L と K_0 の値を示す。次に、 dendrait 間に存在する介在物の移動速度V₂を見積もる。この場合、濃度勾配(dC_L/dx)は dendrait 間の値である。そこで、Clyneと Kurzのマイクロ偏析式((7)~(9)式¹³⁾)を用いて計算した。

$$C_L = C_0(1 - (1 - 2\Omega K_0)f_s)^{(K_0-1)/(1-2\Omega K_0)} \dots\dots\dots (7)$$

$$\Omega = \alpha(1 - \exp(-1/\alpha)) - (1/2)\exp(-1/(2\alpha)) \dots (8)$$

$$\alpha = D_s t_s / \lambda^2 \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 f_s は固相率、 D_s はTable 3に示す固相内拡散係数、 t_s は部分凝固時間(=1.55s)、 λ は1次デンドライトアーム間隔(=300 μ m)である。(4)式中の各点における濃度に対応するアルミナ介在物と溶融鉄間の界面張力 γ_b は次式¹⁶⁾により算出した。

$$\gamma_b = \gamma_i + \gamma_M - 2 \cdot \phi_{IM} (\gamma_i \cdot \gamma_M)^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 γ_i は固体アルミナの表面自由エネルギー(=0.750N/m)^{14,15)}、 γ_M は溶融鉄の表面張力、 ϕ_{IM} は界面の結合様式に係わる定数(=0.228)¹⁶⁾である。なお、表面張力の濃度依存性は、PおよびTiの影響については本実験結果を用い、MnおよびCについては文献1)の値を用いた。

P, Ti, MnおよびCをそれぞれ0.01%添加した溶融鉄が凝固した場合、直径40 μ mの介在物の凝固殻への移動速度 V_1 を、濃度境界層厚さ δ の関数として計算した結果をFig.10

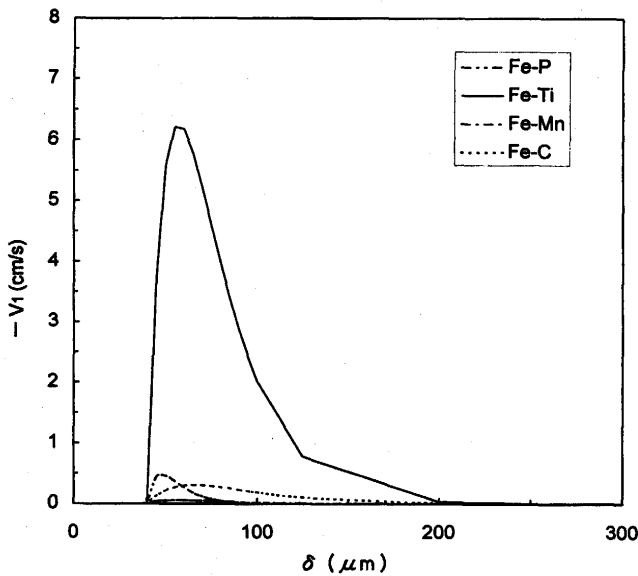


Fig. 10. Velocity of inclusions in the boundary layer before dendrite tips. Content of every alloying element is fixed at 0.01%.

に示す。 V_1 は負の値となり、アルミナ介在物は溶鋼から固液界面に向かって吸引されることになる。また δ が50~60 μ mにおいて最大の吸引速度 $-V_1^*$ が発生した。これらの4元素の中では、Tiを添加した場合が最も吸引速度 $-V_1^*$ が大きいことがわかった。次に、デンドライト間のマイクロ偏析をFig.11に、これに起因する介在物移動速度 V_2 の計算結果をTable 4に示す。 V_2 は V_1 の1/3程度のものであるが、 V_1 と同様、負の値であり、Ti添加の場合が最も吸引速度が大きいことがわかった。

実際の極低炭素鋼、P含有極低炭素鋼、低炭素アルミキルド鋼の場合の V_1 、 V_2 の計算結果をTable 5に示す。この結果から、極低炭素鋼ではTiを0.03%含有することにより、

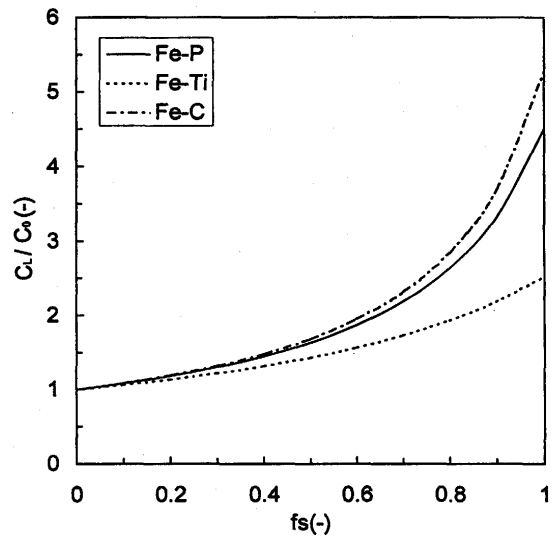


Fig. 11. Variation of interdendritic microsegregation ratio with solid fraction. C_L is content in liquid. C_0 is average content. f_s is solid fraction.

Table 4. Effect of alloying elements on $-V_2$.

	C	Mn	P	Ti
$-V_2$ (cm/s)	0.05	0.025	1.5	2.2

Content of each element is fixed at 0.01%.

Table 5. Calculated values of V_1^* and V_2 in these grades and effect of each alloying element (cm/s).

steel grade		C	Mn	P	Ti	sum
super-ultra-low carbon steel (SULC)	$-V_1^*$	0.06	0.9	0.4	20.5	21.9
	$-V_2$	0.01	0.4	5.0	7.3	12.7
P-bearing super-ultra-low carbon steel (P-SULC)	$-V_1^*$	0.09	1.1	1.7	9.3	12.2
	$-V_2$	0.02	0.5	5.6	3.3	9.4
low-carbon Al-killed steel (LC)	$-V_1^*$	1.2	1.4	0.9	-	3.5
	$-V_2$	0.2	0.6	3.0	-	3.8

Inclusion diameter was assumed to be 40 μ m in every case. Compositions are 0.002%C-0.01%Si-0.17%Mn-0.008%P-0.013%S-0.03%Ti-0.04%Al for SULC steel, 0.003%C-0.01%Si-0.2%Mn-0.04%P-0.014%S-0.015%Ti-0.04%Al for P-SULC steel and 0.04%C-0.01%Si-0.25%Mn-0.02%P-0.015%S-0.04%Al for LC steel.

凝固殻に最大 22cm/s の速度で吸引され、それだけ凝固殻に介在物が捕捉されやすくなることがわかった。介在物の吸引、捕捉効果を低減するためには、凝固シェル界面の濃度境界層厚さを介在物粒径以下に薄くすることが有効である。そこで、溶鋼の流速と境界層厚さ δ の関係を (11) ~ (14) 式²⁰⁾により計算した。

$$Sh = 0.662Re^{1/2}Sc^{1/3} \dots\dots\dots (11)$$

$$Sh = L/\delta \dots\dots\dots (12)$$

$$Re = uL/\nu \dots\dots\dots (13)$$

$$Sc = \nu/D_L \dots\dots\dots (14)$$

ここで、Sh は Sherwood 数、Re は Reynolds 数、Sc は Schmidt 数、L は初期凝固シェルの不均一の半周期長さと考え、 δ は濃度境界層の厚さ、u は溶鋼流速、 ν は動粘性係数である。L = 1 mm²¹⁾、 $D_L = 5.73 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (溶鉄中の Ti の拡散係数)、 $\nu = 7.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ として計算した結果から、約 10cm/s 以上の溶鋼流速を与えることによって濃度境界層厚さを実用上問題となる介在物径以下 (10 μm 以下) になり、凝固殻への介在物吸引効果が無視できる程度にできることがわかった。

5. 結言

静滴法による溶融鉄および Fe-P 合金、Fe-Ti 合金の表面張力の測定を行い、以下の結論を得た。

(1) P の添加により溶融鉄の表面張力が低下する。特に、0.1% までの P の添加により表面張力が 30mN/m だけ低下する。0.1 ~ 1% の P 濃度範囲では表面張力はほとんど変化しない。

(2) Ti の添加により溶融鉄の表面張力が低下する。特に、0.15% までの Ti の添加により表面張力が 190mN/m 低下する。これ以上の Ti 濃度では若干増加する。

(3) 合金元素を添加した場合の表面張力の濃度依存性から、凝固進行中の固液界面前面における濃度境界層中のアルミナ介在物の吸引速度を算出した。その結果、添加濃度

0.01% 当たりのアルミナ介在物吸引速度の最大値は、Ti (8.4cm/s) > P (2.0cm/s) > C (0.36cm/s) > Mn (0.08cm/s) の順に大きく、特に Ti の影響が大きい。

(4) Ti が 0.03% 程度含まれる極低炭素鋼では、最大 22cm/s のアルミナ介在物の凝固殻への吸引速度が発生する可能性がある。一方、低炭素アルミキルド鋼では高々 4 cm/s 程度であり、極低炭素鋼は 5 倍以上の吸引速度が発生し、それだけ介在物が凝固殻に捕捉されやすい。介在物の凝固殻への捕捉低減には、界面における溶鋼流速を 10cm/s 以上与えることにより、凝固殻界面の濃度境界層厚さを薄くすることが有効であると考えられる。

文 献

- 1) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編, 東京, (1971), 116.
- 2) 横山隆宏, 上島良之, 水上義正, 垣見英信, 加藤 誠: 鉄と鋼, 83 (1997), 557.
- 3) B.J.Keene: International Materials Reviews, 33 (1988), 1.
- 4) 瀧内直祐, 谷口貴之, 田中泰邦, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 55 (1991), 180.
- 5) I.Dragomir: Proc. 2nd Int. Conf. on Properties of liquid metals, Taylor and Francis, Tokyo, (1972); London (1979), 507.
- 6) B.F.Dyson: Trans.AIME, 227 (1963), 1098.
- 7) P.Kozakevitch and G.Urbain: Mem.Sci.Rev.Metall., 58 (1961), 931.
- 8) B.V.Tsarevskii and S.I.Popel: Fiz.Met. Metalloved., 13 (1962), 451.
- 9) 岸本 誠, 森 克巳, 川合保治: 日本金属学会誌, 48 (1984), 413.
- 10) L.A.Smirmov, S.I.Popel and B.V.Tsarevskii: Surface phenomena in melts and solid phases forming from them, Kabardino-Balkorskoye kn.izd., (1965), 320.
- 11) 向井楠宏, 林 煒: 鉄と鋼, 80 (1994), 527.
- 12) 向井楠宏, 林 煒: 鉄と鋼, 80 (1994), 533.
- 13) T.W.Clyne and W.Kurz: Met.Trans.A, 12A (1981), 965.
- 14) 荻野和己, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, 66 (1980), 179.
- 15) 荻野和己, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, 59 (1973), 1380.
- 16) 中島敬治: 鉄と鋼, 80 (1994), 383.
- 17) 第 3 版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 193.
- 18) 中村 泰, 江阪久雄: 鉄と鋼, 67 (1981), S140.
- 19) 「鉄鋼の凝固」付録 鉄鋼の凝固現象に関するデータ集, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1977), 付32.
- 20) 冶金物理化学, 日本金属学会編, (1982), 124.
- 21) 梶谷敏之, 江阪久雄, 若生昌光, 三隅秀幸, 荻林成章: 鉄と鋼, 81 (1995), 1055.