

# 鉄-炭素系包晶凝固中の $\gamma$ 相成長速度に及ぼす 初期炭素濃度と冷却速度の影響

松浦 清隆\*・伊藤 洋一\*・工藤 昌行\*

Effects of Carbon Content and Cooling Rate on Growth Rate of  $\gamma$ -phase  
during Peritectic Solidification in Iron-carbon System

Kiyotaka MATSUURA, Youichi ITOH and Masayuki KUDOH

**Synopsis :** Changes in fractions of  $\delta$ -ferrite, austenite and liquid phases during peritectic solidification in iron-carbon system are calculated. The peritectic solidification,  $\delta+L\rightarrow\gamma$ , is divided into  $\delta\rightarrow\gamma$  transformation at  $\delta/\gamma$  interface and  $L\rightarrow\gamma$  solidification at  $\gamma/L$  interface. Both the transformation and solidification proceed by (1) carbon diffusion from liquid through austenite into  $\delta$ -ferrite and (2) precipitation of austenite from  $\delta$ -ferrite and crystallization of it from liquid due to cooling. Approximately 80% of the austenite formed during the peritectic solidification is the product of  $\delta\rightarrow\gamma$  transformation, which may lead to the generation of tensile stress in the solidification shell because of the difference in density between the two solids. The amount of the  $\delta\rightarrow\gamma$  transformation is largest, when the initial carbon content is 0.17 mass%. However, when the transformation in a well-developed dendrite network is focused on, the carbon content for the largest amount of the transformation decreases to 0.14-0.16 mass%, which corresponds to the carbon content at which surface cracking of continuously cast slabs is reported to be most frequent.

**Key words :** continuous casting ; carbon steel ; diffusion ; phase transformation ; solidification.

## 1. 緒言

0.09~0.53mass%の初期炭素濃度を持つ溶鋼が1768Kまで冷却されると、初晶 $\delta$ 相と未凝固融液の界面に第二晶の $\gamma$ 相が生成して $\delta$ 相側と液相側に成長するという包晶凝固が起こる<sup>1)</sup>。 $\delta$ 相と $\gamma$ 相では密度や溶解度などが著しく異なるため、包晶凝固は割れや偏析などの有害な現象の原因になりうる<sup>2-5)</sup>。包晶凝固中における上記三相の量変化の速度は、これらの現象に強く影響するので実用上重要である。

包晶凝固は一種の拡散変態で、平衡条件では包晶温度1768Kで始まり同じ温度で終了する。しかし実際の冷却過程では、拡散速度が有限であるため包晶温度以下でも包晶凝固が継続する。Chuangら<sup>6)</sup>の計算結果によると、徐冷のため dendrait 主軸間隔が300 $\mu$ mと大きいとき平衡包晶温度から2.6K温度低下して包晶凝固が終了するが、冷却速度が増加して dendrait 主軸間隔が30 $\mu$ mと小さいとき平衡温度からの温度低下は4.4Kに増える。このように、凝固条件によって包晶凝固の終了温度は変化する。ChuangらはFe-0.39mass%C合金のみについて計算し初期炭素濃度の影響については調査しなかったが、FredrikssonとStjern Dahl<sup>7)</sup>は

簡単な解析モデルを用いた計算を行い、包晶凝固終了温度に及ぼす初期炭素濃度と凝固速度の影響を示した。その結果によると、平衡温度からの低下量は初期炭素濃度が0.17 mass%のときに最大になり、その値は凝固速度が0.5mm/minから5.0mm/minに増えると6.5Kから10.3Kに増える。

Chuangらの計算もFredrikssonとStjern Dahlの計算も、拡散律速機構に基づいて行われた。すなわち、液相から $\gamma$ 相を通して $\delta$ 相へと流れる炭素の拡散によって $\gamma$ 相は $\delta$ 相と液相のいずれの側にも成長し、その律速段階は $\gamma$ 相中の炭素の拡散であるとした。また、両研究グループのいずれもが、界面の両側での質量バランスから界面位置を計算した。しかし、質量バランスを記述する式が両者の間で異なっている。Chuangらは界面の炭素濃度が温度に依存して変化することを考慮して質量バランス式を記述し、Green関数を用いてこれを解いた。これに対してFredrikssonとStjern Dahlは平衡包晶温度における界面濃度を定数として用いて質量バランス式を記述し、これを温度で積分して平衡温度からの低下量と $\gamma$ 相厚さの関係式を求めた。また、Chuangらは $\gamma$ 相中の炭素の拡散係数を温度に依存して変化させたが、FredrikssonとStjern Dahlは1763Kでの値を全温度にわたって用いた。

平成10年1月12日受付 平成10年3月3日受理 (Received on Jan. 12, 1998; Accepted on Mar. 3, 1998)

\* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

榎本<sup>8)</sup>は鋼の非等温拡散律速成長過程計算における加算則の有効性について検討し、溶解度が温度に依存して変化する場合には等温条件の拡散方程式の解をベースにした加算則は大きな誤差を生じると結論した。すなわち、Chuangらの計算結果とFredrikssonとStjernedahlの計算結果を比較すると、後者には大きな誤差が含まれる疑いがある。一方で、前者には初期炭素濃度の影響が示されていないという不足がある。

著者ら<sup>9-12)</sup>は、固液拡散対法を用いた模型実験により、等温保持中および連続冷却中の包晶凝固における $\gamma$ 相の成長速度を測定した。その結果、保持温度が低いときおよび冷却速度が速いときに $\gamma$ 相の成長速度が速くなることを見だし、冷却速度の増加に伴う $\gamma$ 相成長速度の増加には $\delta$ 相からの変態と液相からの凝固が含まれることを示した。この結果は、上記の榎本の検討結果を支持している。つまり、各保持温度での成長量を加算した結果よりも、それらの温度間を連続冷却したときの成長量が大きいことが示された。しかしながら、著者らによるこれらの研究では、拡散対による模型実験の手法を用いたために、デンドライト主軸間隔が冷却速度に依存して変化するという事実が実験に反映されなかった。

本研究では、デンドライト主軸間隔の変化を考慮に入れて包晶凝固中の各相の量変化を計算し、 $\gamma$ 相成長速度に及ぼす初期炭素濃度と冷却速度の影響を調査する。

## 2. 方法

緒言で述べたように、平衡条件での包晶凝固は包晶温度1768Kで終了するが、連続冷却の場合にはこの温度以下でも $\delta$ と $\gamma$ と融液の三相が共存して包晶凝固が継続する。包晶凝固中の $\gamma$ 相の成長は、融液からの炭素拡散によって進行する他に、冷却による $\gamma$ 相の析出および晶出によっても進行する。それゆえ本研究では、拡散成長および晶析出の両者を考慮して、冷却中における三相の量変化を計算した。

本計算は次の仮定に基づいて行われた。

- (1) 微小時間 $\Delta t$ の等温保持と微小温度 $\Delta T$ の急冷の繰り返しにより連続冷却が近似できる。
  - (2)  $\gamma$ 相の成長は、微小時間 $\Delta t$ の等温保持中には炭素拡散により、微小温度 $\Delta T$ の急冷中には析出と晶出により、それぞれ進行する。
  - (3)  $\gamma$ 相の析出と晶出は過冷および核生成を伴わず、それぞれ $\delta/\gamma$ 界面および $\gamma/\text{融液}$ 界面でのみ起こる。
  - (4)  $\delta$ 相と液相中で炭素は完全に拡散する。
- デンドライト主軸間隔 $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ )は冷却速度 $v$  ( $\text{K}/\text{min}$ )との関係式<sup>13)</sup>から次のように求めた。

$$\lambda = 2640(60v)^{-0.48} \dots\dots\dots (1)$$

包晶温度までの冷却過程では仮定(4)により平衡条件で $\delta$ 凝

固が進行するとし、包晶温度以下の $\gamma$ 相の拡散成長および晶析出の量は著者らが以前に用いた方法<sup>11)</sup>により計算した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 包晶凝固中の相変化

Fig. 1からFig. 3は、包晶凝固が開始してからの時間経過に伴う $\delta$ 相と $\gamma$ 相および液相の量変化を示している。各図の初期炭素濃度は、それぞれ亜包晶組成の0.12mass%、包晶組成の0.17mass%、過包晶組成の0.25mass%である。それぞれの濃度条件において冷却速度を0.01, 0.05, 0.10K/sと変化させた。

Fig. 1からFig. 3のいずれにおいても、時間経過に伴って $\delta$ 相と液相の量が減少し、これに対応して $\gamma$ 相の量が増加している。包晶組成の場合には $\delta$ 相と液相が同時に消えて、

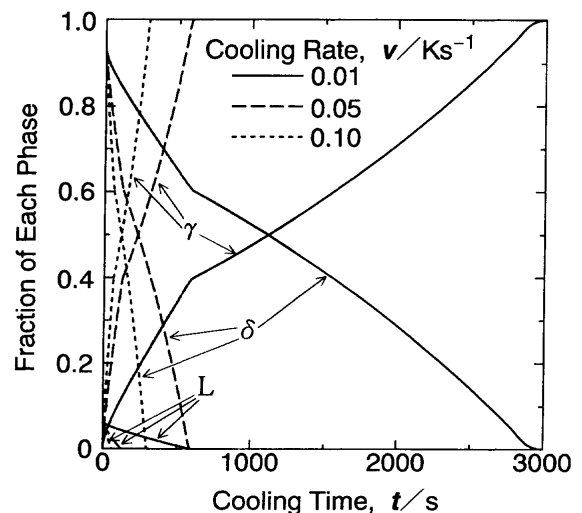


Fig. 1. Change in fractions of  $\delta$ -ferrite, austenite and liquid phases during cooling of an alloy with carbon content of 0.12 mass%.

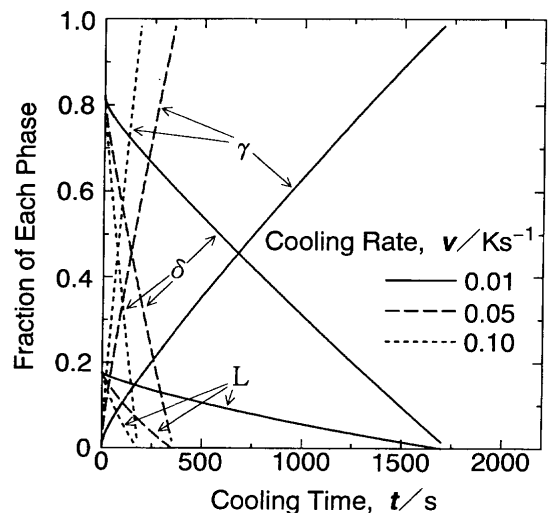


Fig. 2. Change in fractions of  $\delta$ -ferrite, austenite and liquid phases during cooling of an alloy with carbon content of 0.17 mass%.

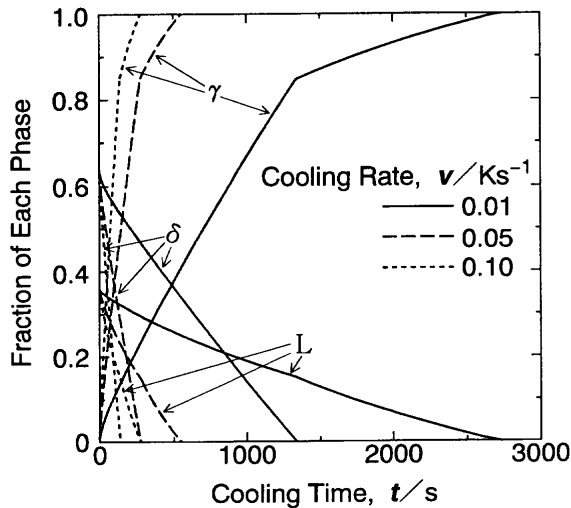


Fig. 3. Change in fractions of  $\delta$ -ferrite, austenite and liquid phases during cooling of an alloy with carbon content of 0.25 mass%.

包晶凝固中の三相共存状態から $\gamma$ 単相状態へと変化する (Fig. 2)。これに対し、亜包晶組成では液相が先に消えて ( $\delta + \gamma$ ) の二相共存状態になり、その後の $\gamma$ 相成長は $\delta \rightarrow \gamma$ 変態によって継続して、やがて $\gamma$ 単相になる (Fig. 1)。一方、過包晶組成では逆に $\delta$ 相が先に消えて ( $\gamma + L$ ) の二相共存となり、その後に $\gamma$ 凝固が続いて、やがて $\gamma$ 単相になる (Fig. 3)。亜包晶と過包晶のいずれの組成においても、三相が共存する包晶凝固中に比べてその後の二相共存中の $\gamma$ 相成長速度が遅くなっている。この包晶凝固終了時における $\gamma$ 相成長速度減少の理由は、三相共存時には拡散律速機構と変態および凝固の3種類の機構が同時に働いて $\gamma$ 相が成長するのに対し、二相共存となった後は亜包晶組成では変態のみにより過包晶では凝固のみにより、それぞれ $\gamma$ 相が成長するためである。

三相共存時における各相の量変化の速度は、いずれの組成においても冷却速度が速いほど速い。この傾向は著者らが以前に行った模型実験の結果<sup>12)</sup>と一致している。この結果は、温度低下に伴う $\gamma$ 相の放物線速度係数の増加<sup>10,11)</sup>および冷却に伴う晶析出量の増加から理解できる。

三相共存中の $\delta$ 相の減少速度は、液相の減少速度と比べて速い。これは $\delta/\gamma$ 界面の移動速度が $\gamma/\text{融液}$ 界面と比べて速いことを示し、その原因は両界面での炭素濃度差の違いから理解できる。つまり、 $\gamma/\text{融液}$ 界面における両相の炭素濃度差は $\delta/\gamma$ 界面と比べて著しく大きいので<sup>1)</sup>、前者が液相側にわずかに移動することにより液相から $\gamma$ 相内に大量の炭素が供給されるが、この炭素は後者が $\delta$ 相側に長距離にわたり移動することにより消費される。それゆえ液相と比べて $\delta$ 相の減少速度が速い。

Fig. 1 から Fig. 3 に示された包晶凝固中の $\gamma$ 相増加挙動を見ると、その速度が初めには速く時間経過につれて徐々に遅くなっており、一見放物線的である。この $\gamma$ 相増加挙動が実際に放物線則に従うなら、 $\gamma$ 相の量と時間の平方根の間で

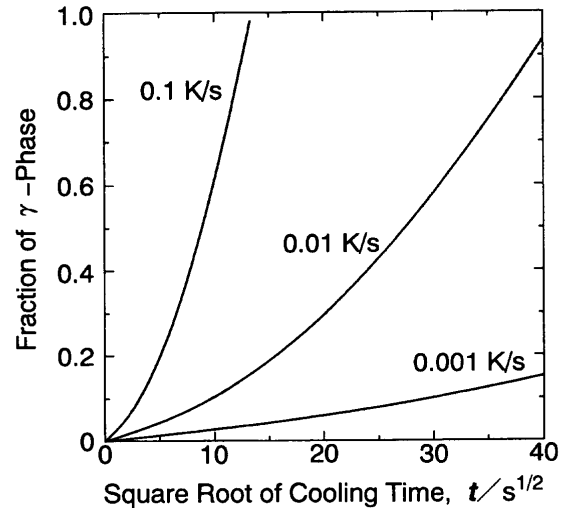


Fig. 4. Relation between square root of cooling time and fraction of  $\gamma$ -phase. Carbon content is 0.17 mass%.

直線関係が成り立つ。Fig. 2 の一部を描き直し、 $\gamma$ 相の量と時間の平方根の関係を Fig. 4 に示した。冷却速度が遅いときには両者の関係がおおむね直線的であるが、冷却速度が速くなると時間経過とともに $\gamma$ 相の成長が加速される。これは、 $\gamma$ 相の成長は冷却速度が遅いときにはおおむね拡散により進むが、冷却速度が速くなると温度低下に伴う晶析出による成長の割合が多くなることによる。

包晶凝固は一般に $L + \delta \rightarrow \gamma$ と記述されるが、 $\delta/\gamma$ 界面および $\gamma/\text{融液}$ 界面の移動が異なる位置で同時に起こることから、これを $\delta \rightarrow \gamma$ と $L \rightarrow \gamma$ の2つに分けることができる。前者は変態で後者は凝固である。Fig. 5 と Fig. 6 は、それぞれ変態と凝固について、 $\gamma$ 相の成長速度に及ぼす初期炭素濃度の影響を示している。両者を比較すると、初期炭素濃度が増すにつれて変態速度が減少するのに対し、凝固速度は逆に増加する。これは包晶凝固開始時の固液の量比に関係していると思われる。すなわち、初期炭素濃度が高くなるほど初期 $\delta$ 相の量は減少しそこから変態する $\gamma$ 相の量も減少する (Fig. 5) のに対して、液相の初期量は初期炭素濃度が高いほど多くそこから凝固する $\gamma$ 相の量も多くなる (Fig. 6)。

緒言で述べたように、 $\delta$ と $\gamma$ の両固相の間で物理的諸性質が著しく異なるため $\delta \rightarrow \gamma$ 変態は連鑄スラブの表面割れなど有害な現象の原因となる。包晶凝固開始および終了時における $\delta$ 相の量を比較すると、包晶凝固中に起きた $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の量がわかる。この変態量は、Fig. 7 中の点線で示すように初期炭素濃度が0.17mass%のときに最大値を示す。しかし、これは包晶凝固中に起こった全変態量であるので、松宮ら<sup>2)</sup>が指摘したように、この値を用いて割れと変態量の関係を論じるのは適切ではない。つまり、変態に起因して引張応力が発生するためには、デンドライトのネットワークが発達して固相が拘束された状態で変態が起こらなければならない。それゆえ、高い固相率になってから後に起こる変態

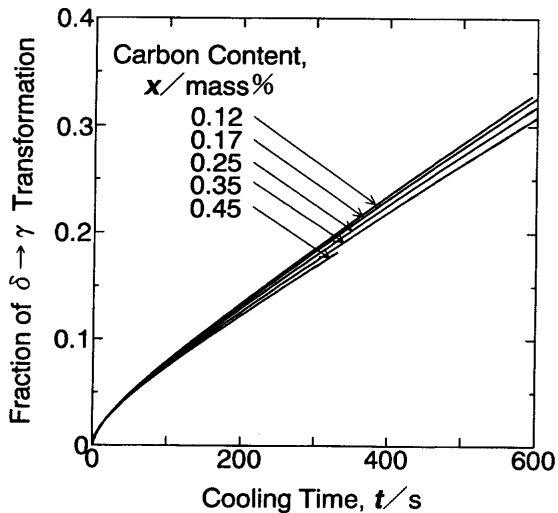


Fig. 5. Effect of carbon content on fraction of  $\delta \rightarrow \gamma$  transformation.

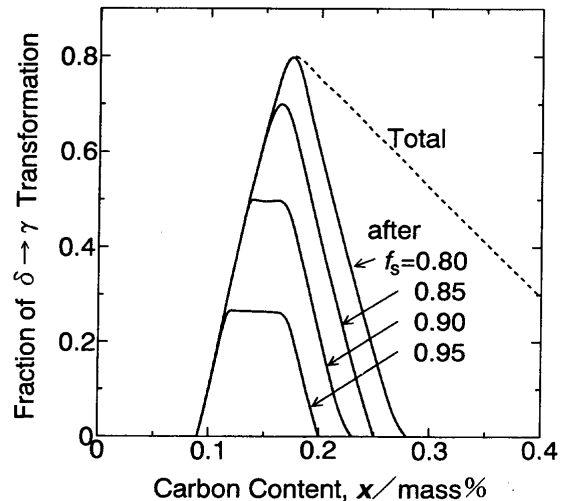


Fig. 7. Relationship between carbon content and the amount of austenite phase transformed from  $\delta$ -ferrite after the solid fraction reached high values. Cooling rate is 0.01K/s.

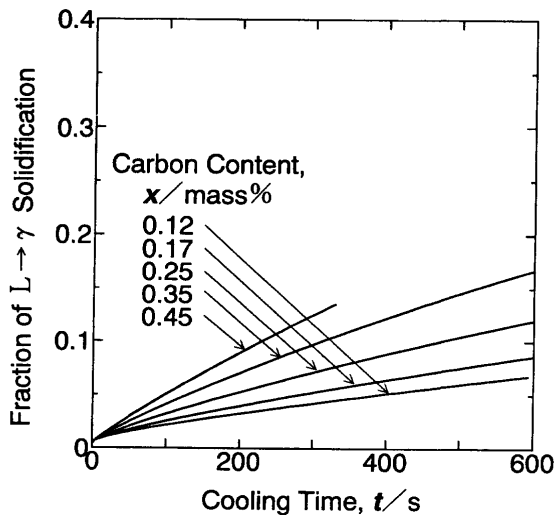


Fig. 6. Effect of carbon content on fraction of  $L \rightarrow \gamma$  solidification.

量と初期炭素濃度の関係を計算し、その結果をFig. 7中に実線で示した。固相率が高くなるほど $\delta \rightarrow \gamma$ 変態量の最大値は低炭素側に移り、例えば固相率0.9以降で起こる変態量の最大値は初期炭素濃度が0.13~0.16mass%のときに現れる。この結果は、亜包晶鋼で最も表面割れ感受性指数が高くなるという報告<sup>14)</sup>と一致する。

### 3・2 包晶凝固終了温度

Fig. 8は、包晶凝固開始後の温度低下に伴う $\delta$ 相と $\gamma$ 相および液相の量変化を示している。初期炭素濃度は包晶組成の0.17mass%で、冷却速度は0.01, 0.1, 1K/sについて示した。包晶凝固終了温度は平衡条件であれば開始温度と同じ1768Kであるが、図に示した冷却条件ではこれより約20K低い。このように包晶温度以下でも包晶凝固が続く理由は、炭素の拡散速度が有限であるためである。それゆえ、冷却速度が速いほどより低温まで包晶凝固が続く。しかし、Fig. 8の結果では冷却速度を大きく変化させたにもかかわらず

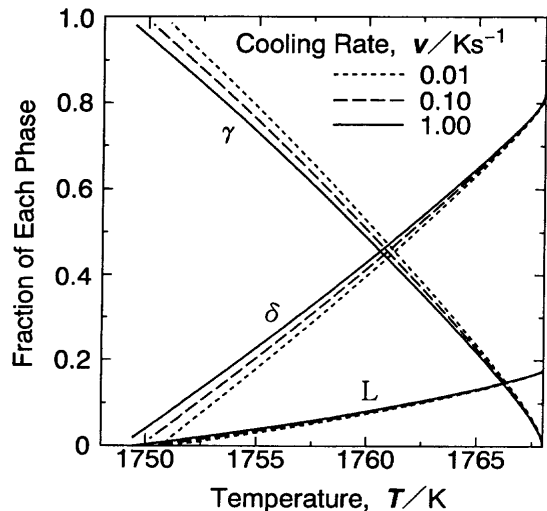


Fig. 8. Relationship between temperature and fractions of the three phases. Carbon content is 0.17mass%.

ず、包晶凝固終了温度にはあまり大きな差が見られない。これは冷却速度の増加に伴ってデンドライト主軸間隔が減少することに起因するためと考え、デンドライト主軸間隔一定の条件で包晶凝固過程を計算した。その結果をFig. 9に示す。

Fig. 9は包晶凝固終了温度に及ぼす初期炭素濃度の影響を示す。図中には鉄-炭素二元系平衡状態図<sup>1)</sup>の一部を細い線で描き込んだ。実線は初晶凝固開始から包晶凝固終了まで同じ速度で冷却した結果で、点線は包晶凝固開始までの冷却速度を0.5K/sとし包晶凝固開始と同時に0.01~1K/sの範囲で冷却速度を変えた結果である。つまり、前者の条件では冷却速度に応じてデンドライト主軸間隔が式(1)により変化するのに対し、後者ではデンドライト主軸間隔が約500 $\mu\text{m}$ に固定される。Fig. 9に示された結果を見ると、い

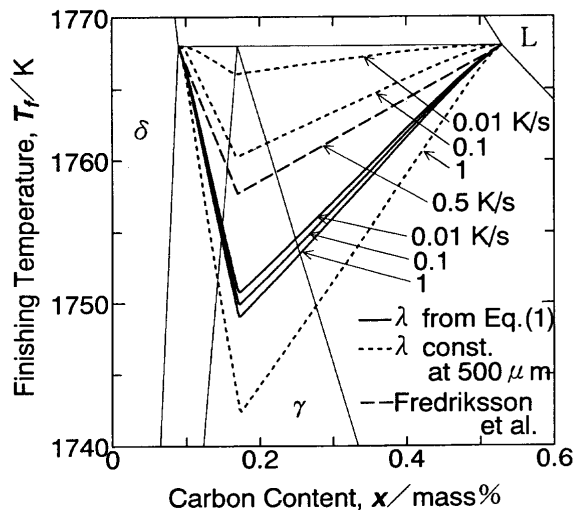


Fig. 9. Effect of carbon content on the finishing temperature of the peritectic solidification. The iron-carbon binary equilibrium phase diagram is superimposed.

ずれの場合も初期炭素濃度が包晶組成の0.17mass%のときに包晶凝固終了温度が最低になる。これは、この濃度では包晶凝固中にすべての $\delta$ 相と液相が $\gamma$ 相になるのに対し、他の組成では包晶凝固が終了しても $\delta$ 相か液相のいずれかが残るためである。点線の結果を見ると、包晶凝固終了温度は冷却速度が遅いときには平衡状態図の包晶温度に近いが、冷却速度が速くなると著しく低くなる。しかし、実線の結果では冷却速度の影響はきわめて小さい。これは、点線の結果ではデンドライト主軸間隔が一定であるのに対し、実線の結果では冷却速度の増加につれて小さくなるためである。つまり、冷却速度の増加は拡散時間を短くするので包晶凝固が遅れる原因になるが、一方でデンドライト主軸間隔を小さくして拡散距離を短くするので包晶凝固が速くなる原因にもなる。これらの互いに反する効果が同時に作用するので、冷却速度が大きく変化しても包晶凝固終了温度はあまり変化しないものと考えられる。FredrikssonとStjern Dahl<sup>17)</sup>の計算結果(図中破線)と比べて、本計算の包晶凝固終了温度は少し低くなった。

Fig.10に包晶温度からの温度低下に伴う $\delta$ 、 $\gamma$ 、融液各相の量変化を示す。冷却速度は0.01K/sで、初期炭素濃度は0.12、0.17、0.25mass%である。包晶組成の0.17mass%では、約1751Kで $\delta$ 相と液相が同時になくなり $\gamma$ 単相になる。これに対し、亜包晶組成の0.12mass%では約1762Kで液相がなくなり( $\delta+\gamma$ )の二相共存を経て約1738Kで $\delta$ 相がなくなって $\gamma$ 単相になる。一方、過包晶組成の0.25mass%では約1755Kで $\delta$ 相がなくなり( $L+\gamma$ )の二相共存を経て約1740Kで液相がなくなって $\gamma$ 単相になる。このように、 $\gamma$ 相は包晶温度で生成し始めて三相共存状態や二相共存状態の中でその量を増し、やがて $\gamma$ 単相となる。前原ら<sup>15)</sup>や安元ら<sup>16)</sup>の報告によると、 $\gamma$ 相の結晶粒は異相との共存時にはそれによって

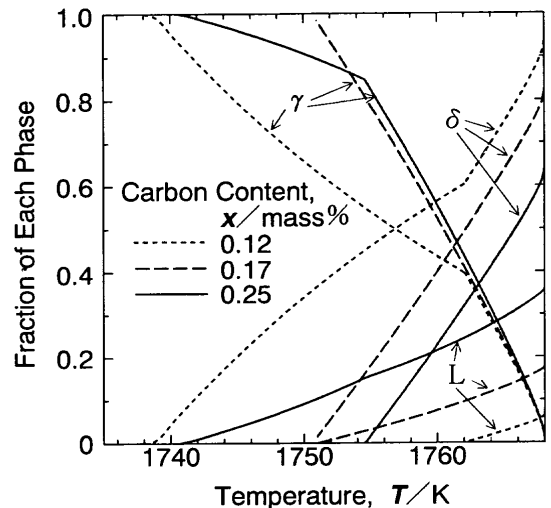


Fig. 10. Relationship between temperature and fractions of the three phases. Cooling rate is 0.01K/s.

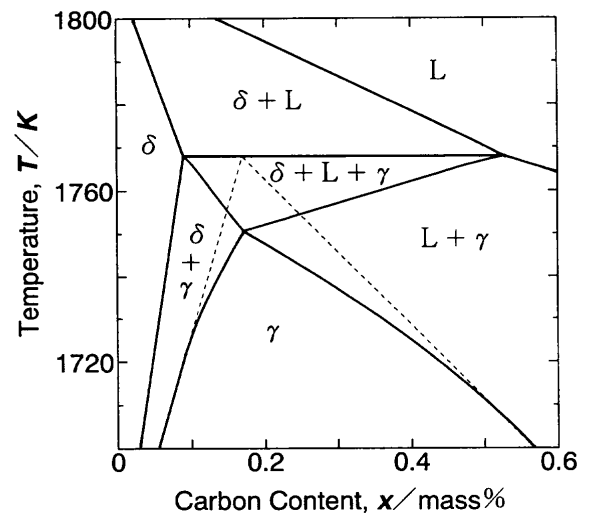


Fig. 11. Iron-carbon binary non-equilibrium phase diagram. Cooling rate is 0.01K/s.

粒成長が阻まれるが、 $\gamma$ 単相になると容易に粒成長できる。それゆえ、凝固後の $\gamma$ 粒成長を考える上で $\gamma$ 単相化温度は重要である。

Fig.11に $\gamma$ 単相化温度に及ぼす初期炭素濃度の影響を示す。 $(\delta+\gamma+L)$ の三相が共存する包晶凝固の後、0.17mass%以下での $(\delta+\gamma)$ の二相共存あるいはそれ以上の初期炭素濃度での $(\gamma+L)$ の二相共存を経て、やがて $\gamma$ 単相になる。 $\gamma$ 単相化温度は包晶組成で最も高い。それゆえ、凝固後の $\gamma$ 粒成長はこの組成で最も著しいと予測される。また、著者らの以前の研究<sup>17)</sup>によれば、この組成の鋼が凝固するとき $\gamma$ 相生成時の温度勾配が他の組成と比べて最も急になり、その急な温度勾配に沿って $\gamma$ 粒が柱状に成長する。すなわち、包晶組成の鋼では $\gamma$ 結晶粒が粗大になるだけでなく、その形が柱状になる。この $\gamma$ 粒形態は、オーステナイト低温域での粒界割れがこの組成の鋼で最も起こりやすいという事実<sup>18)</sup>の

一因になっていると思われる。

#### 4. 結論

拡散律速機構および $\delta$ 相と液相からの晶析出に基づいて、冷却中の鉄-炭素合金の包晶凝固中の $\gamma$ 相成長過程を計算した。その結果、以下の結論を得た。

(1)  $\delta$ 相からの変態により生じる $\gamma$ 相の総量は包晶組成の初期炭素濃度で最大になる。しかし固相間の拘束が生じる高固相率での変態量に限定すると、その最大値は亜包晶組成にあり、連铸スラブの割れ感受性指数の最大値がある組成と一致する。

(2) 包晶凝固終了温度は初期炭素濃度の影響を強く受け、包晶組成で最低になる。しかし、冷却速度の影響は弱く、冷却速度の増加とともにわずかに低下するのみである。

(3) 包晶凝固終了後の $\gamma$ 相の成長は、亜包晶組成の初期炭素濃度では $\delta$ 相からの変態のみにより、過包晶組成の濃度では凝固のみによりそれぞれ続き、やがて $\gamma$ 単相となる。 $\gamma$ 相単相化温度は平衡条件よりも低下するが、包晶組成で最高となる傾向は平衡条件と同じである。

#### 文 献

- 1) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, ASM, Materials Park, (1990), 842.
- 2) 松宮 徹, 佐伯 毅, 田中 純, 有吉敏彦: 鉄と鋼, **68** (1982), 1782.
- 3) H.Fredriksson: Scand.J.Metall., **5** (1976), 27.
- 4) 伊藤洋一, 成田信弘, 松原嘉市: 鉄と鋼, **67** (1981), 755.
- 5) 溝口庄三: 日本金属学会会報, **26** (1987), 490.
- 6) Y.K.Chuang, D.Reinisch, and K.Schwerdtfeger: Metall. Trans.A, **6A** (1975), 235.
- 7) H.Fredriksson and S.Stjernedahl: Met.Sci., **16** (1982), 575.
- 8) 榎本正人: 鉄と鋼, **80** (1994), 653.
- 9) K.Matsuura, Y.Itoh and T.Narita: ISIJ Int., **33** (1993), 583.
- 10) K.Matsuura, H.Maruyama, Y.Itoh, M.Kudoh and K.Ishii: ISIJ Int., **35** (1995), 183.
- 11) K.Matsuura, M.Kudoh and T.Ohmi: ISIJ Int., **35** (1995), 624.
- 12) K.Matsuura, H.Maruyama, M.Kudoh and Y.Itoh: ISIJ Int., **35** (1995), 1483.
- 13) 茨木正雄, 岡本 平, 松本弘司: 日本金属学会誌, **32** (1968), 396.
- 14) 佐伯 毅, 大口 滋, 溝口庄三, 山本利樹, 三隅秀幸, 常岡 聡: 鉄と鋼, **68** (1982), 1773.
- 15) 前原泰裕, 安元邦夫, 杉谷泰夫, 郡司好喜: 鉄と鋼, **71** (1985), 1534.
- 16) 安元邦夫, 長道常昭, 前原泰裕, 郡司好喜: 鉄と鋼, **73** (1987), 1738.
- 17) 松浦清隆, 伊藤洋一, 松原嘉市: 鉄と鋼, **76** (1990), 714.
- 18) K.Yasumoto, Y.Maehara, S.Ura and Y.Ohmori: Mater.Sci. Technol., **1** (1985), 520.