

9Cr1Mo鋼の逆V偏析の生成条件

石田 斉*・坂本 浩一*・野原 正美*・大木 裕一*・大笹 憲一*²

Critical Conditions for the Formation of A-segregation in 9Cr1Mo Steels

Hitoshi ISHIDA, Koichi SAKAMOTO, Masami NOHARA, Hirokazu OKI and Kenichi OHSASA

Synopsis : Laboratory scale casting experiment in 9Cr1Mo steel of 20 kg in mass was carried out and critical conditions for the formation of A-segregation was investigated. Critical values of cooling and solidification rates of the casing for the formation of A-segregation were evaluated based on the thermal analysis and metallographic examination. The influence of the addition of Mo, V and W on the formation of A-segregation was examined and it was shown that A-segregation was reduced in order of V, Mo and W addition. Phase-field simulations were carried out for the evolution of dendrite in Fe-C-V, Fe-C-Mo and Fe-C-W ternary alloys. It was shown that the effect of the adding elements on the promotion of the branching of dendrite is in order of V, Mo and W. Based on the simulation results, dendrite morphology becomes finer in V addition, then interdendritic fluidity decreased and the formation of A-segregation was suppressed.

Key words : 9Cr1Mo steel; A-segregation; phase-field method; dendrite morphology.

1. 緒言

大型鍛鋼品において凝固偏析などによる鋼塊内部の不均一性は鋼塊品質に影響を与える。石油精製用リアクタ用材料としては、500°C以上でのクリープ強度を満足する高Cr鋼が開発されているが、200 tonクラスの大型鋼塊から製造するには、鋼塊の強度に影響を与える鋼塊内部の偏析、特に局所的な成分偏析である逆V偏析が問題となる。逆V偏析は、炭化物などの介在物や水素欠陥、引巣などの生成原因となるため、その生成条件を把握し制御することは非常に重要である。

逆V偏析は大型鋼塊などに特徴的な偏析であり、デンドライトの方位が揃っていない分岐柱状晶帯に生成しやすいことが知られている^{1,2)}。これは合金元素、不純物元素の濃化により固液共存領域のデンドライト間の残液密度が、周囲の未凝固溶鋼の密度よりも大きいまたは小さい場合に、この濃化溶鋼がデンドライト間を沈降または浮上することにより、ひも状のチャンネル型偏析が生成すると考えられている。逆V偏析の生成機構については、これまでに数多くの研究がなされており³⁻⁸⁾、小型実験で逆V偏析生成を再現する手法も試みられ、凝固前面での凝固速度や冷却速度で逆V偏析の生成条件が評価されている。合金成分の影響については固液共存領域の凝固前面の溶鋼密度差で整理されており、低Si化によって逆V偏析を低減可能なことが示されている。また凝固組織の影響についてはデンドライト二次アーム間隔との相関関係から、デンドライトが

粗いほど逆V偏析の発生密度が増加することが明らかにされており、逆V偏析内の成分濃度も濃化する元素の分配係数と偏析近傍のデンドライト粗さに影響されることが示されている⁷⁾。しかしながら、高Cr系の材料における逆V偏析生成条件の検討はこれまでになされておらず、各成分の及ぼす影響についても良く分かっていない。

そこで本研究では9Cr1Mo鋼において高温でのクリープ強度を確保する上で重要な成分であるMo, V, Wを選定し、実験的に逆V偏析を再現することにより、逆V偏析の生成条件を検討した。さらに各成分の影響について溶鋼密度差と凝固組織形態の点から検討を行った。また、フェーズフィールド法によるシミュレーションを行い、デンドライト組織形態に及ぼす合金元素の影響について検討を行った。

2. 実験方法

逆V偏析を実験的に再現するため、Fig. 1に示す横型一方向凝固炉を用いて、大型鋼塊内部の凝固条件を再現し、逆V偏析を生成させた。

実験手順を以下に記す。横型一方向凝固炉内のるつぼ周囲には発熱体を配置し、高周波誘導溶解炉よりるつぼ内に鑄造した20 kgの溶鋼を保温するとともに、るつぼ内に挿入したステンレス製冷却筒内にアルゴンガスを流して溶鋼を冷却し、横方向に一方向凝固させた。るつぼ内溶鋼の冷却条件は、ヒーター温度と冷却体のアルゴンガス流量によ

平成20年6月9日受付 平成20年8月11日受理 (Received on June 9, 2008; Accepted on Aug. 11, 2008)

* (株)神戸製鋼所 (Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 621-2271)

* 2 北海道大学工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

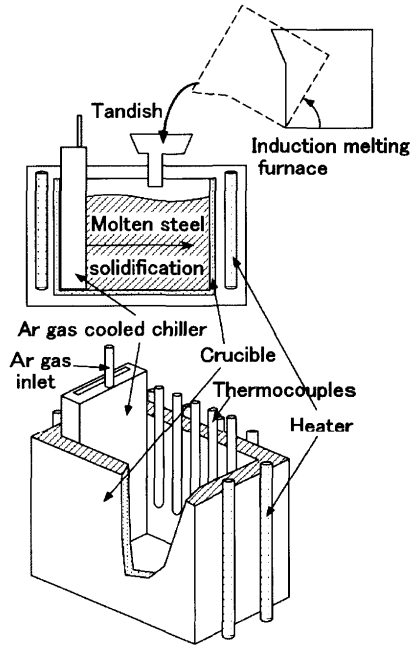


Fig. 1. Experimental apparatus for unidirectional solidification.

Table 1. Chemical compositions of 9Cr1Mo steels (mass%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W
1	0.09	0.09	0.21	0.02	0.01	0.19	7.91	-	0.18	0.03	1.97
2	0.09	0.09	0.20	0.02	0.01	0.20	7.72	0.34	0.17	0.03	1.29
3-1	0.09	0.07	0.25	0.02	0.01	0.20	8.17	0.34	0.39	0.03	1.29
3-2	0.09	0.07	0.16	0.02	0.01	0.20	7.77	0.34	0.33	0.03	1.32
3-3	0.09	0.05	0.19	0.02	0.01	0.20	7.91	0.34	0.34	0.03	1.31

り制御し、溶鋼の凝固方向に約30 mm間隔で5ヶ所設置したPt-Pt-Rh熱電対で温度測定をおこなった。凝固完了後、鋼塊を1327Kで1時間加熱後、空冷による焼ならし熱処理を行った後に、鋼塊を高さ方向の水平断面で4等分した後、横断面のマクロ組織観察を行い、逆V偏析生成位置を確認した。さらに逆V偏析の生成した起点における冷却速度 ϵ (K/min)と凝固速度 R (mm/min)などから、生成条件を整理し、鋼種、冷却条件などの違いによる逆V偏析生成条件を検討した。

実験に供した9Cr1Mo鋼の組成をTable 1に示す。鋼種No. 1, 2, 3はW, Mo, V濃度が異なる成分系となっている。

鑄込み温度などの実験条件をTable 2に示す。溶湯の冷却速度の制御はTable 2に示したとおり、Arガス流量とるつば周囲のヒーター温度を調節して行った。実験条件としては、Ch-1, 2, 3は冷却条件が同じで、合金組成が異なる条件、Ch-3, 4, 5は合金組成が鋼種No. 3で、冷却条件が異なる条件とした。

Table 2. Experimental conditions.

	Ch-1	Ch-2	Ch-3	Ch-4	Ch-5
Material	No.1	No.2	No.3-1	No.3-2	No.3-3
Casting temperature (K)	1893	1893	1893	1893	1893
Flow rate of Ar gas $\times 10^6$ (m ³ /sec)	0.5~1.1	0.5~1.1	0.5~1.1	0.33~0.42	0.5
Cooling rate of heater (K/sec)	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05	0.003~0.02

3. 実験結果

3.1 逆V偏析の生成と合金元素の影響

凝固完了した鋼塊内部の凝固組織と逆V偏析を確認するため、縦断面と横断面で切断しマクロ組織観察を実施した。鋼塊を高さ方向に水平断面で4等分し、上部から順にT, MT, MB, Bとし、MT, MB, B上面の横断面マクロ組織写真を観察した。また逆V偏析生成位置を含んだ縦断面のマクロ組織観察を行った。一例としてFig. 2にCh-1のマクロ組織写真を示した。なお、写真左側が冷却筒側である。Ch-1 (鋼種No. 1) では横断面で逆V偏析がスポット状に多数確認され、偏析生成位置は冷却筒接触面から62 mm離れた位置から鋼塊端部までの間に発生していることがわかった。また縦断面のマクロ組織観察から、逆V偏析は凝固進行方向である水平方向に対して右斜め上方に成長していることから、浮上型の逆V偏析になっていることが確認できた。なお他の試験鋼塊についても同様に浮上型の逆V偏析が生成していることが分かった。

Ch-2 (鋼種No. 2) は、鋼種No. 1よりもWを1.29 mass%に低減しMoを0.34 mass%添加した成分系としているが、この場合には逆V偏析生成量が少なくなっており、偏析の発生位置もCh-1よりも冷却筒接触面から遠くになっており、冷却筒接触面から86 mm離れた位置であることが確認できた。

またCh-3 (鋼種No. 3) では、鋼種No. 2にVを0.39 mass%と増量したところ明瞭な逆V偏析を確認できなかった。Ch-3の冷却条件では逆V偏析は確認できなかったため、さらに同じ鋼種No. 3で冷却速度を小さくしたCh-4, Ch-5を実施したところ、Ch-1, 2と同様に逆V偏析が生成することが確認できた。このように冷却速度を小さくするほど逆V偏析の発生開始位置が冷却筒接触面から近くなることが確認できた。

なお、Ch-1~Ch-3についてはサルファプリントをおこなったが、偏析部分について特にサルファの濃化はみられなかった。

上記の各鋼塊における横断面観察をもとに逆V偏析生成開始位置を確認した結果をTable 3に示した。ここで逆V偏析生成開始位置は冷却筒接触面から最も近い逆V偏析部

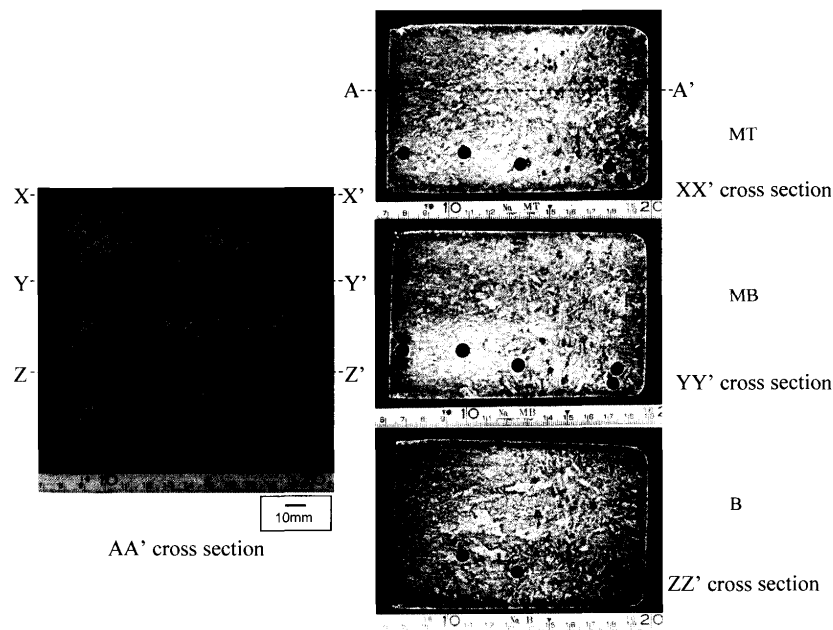


Fig. 2. Observed A-segregation in 9Cr1Mo steel casting (Ch-1, No. 1 steel).

Table 3. The starting and ending positions of A-segregation from cooled chiller surface.

	Ch-1	Ch-2	Ch-3	Ch-4	Ch-5
Starting position(mm)	62	86	None	65	78
Ending position(mm)	120	120	None	120	120

までの距離を示している。凝固速度や冷却速度が大きいほど逆V偏析は生成しにくいことから、冷却筒接触面からの距離が近いほど凝固速度や冷却速度が大きく逆V偏析は生成しにくい。従って同じ凝固条件のもとで各鋼種の逆V偏析生成開始位置を比較した場合、開始位置が変化するのは成分系により逆V偏析生成条件が異なる結果と考えられ、逆V偏析生成開始位置が冷却筒接触面に近いほど逆V偏析が生成しやすい鋼種であると判断できる。Ch-1~Ch-3は同じ冷却条件であることから、逆V偏析の生成しやすさは鋼種No. 1, No. 2, No. 3の順番となることがわかる。また最も逆V偏析の生成しにくい鋼種No. 3では、冷却速度が遅くなると逆V偏析が生成することが明らかである。

3・2 逆V偏析生成位置と凝固条件の影響

鋳造後の冷却条件を確認するため、るつぼ内に設置したPt-Pt-Rh熱電対の温度測定結果をもとにCh-1からCh-5の凝固界面の時間変化を表したのがFig. 3である。ここでは凝固界面は固液共存領域内で固相のデンドライト組織がネットワークを形成しほぼ固相とみなせる固相率0.7の位置¹⁹⁾とし、各鋳塊の熱電対が固相率0.7の温度まで下がった時間を測定し、グラフにプロットした。この結果から凝固界面前方での凝固速度を計算し、冷却帯からの距離に応じた凝固速度変化をFig. 4に示した。Fig. 4には断面組織観

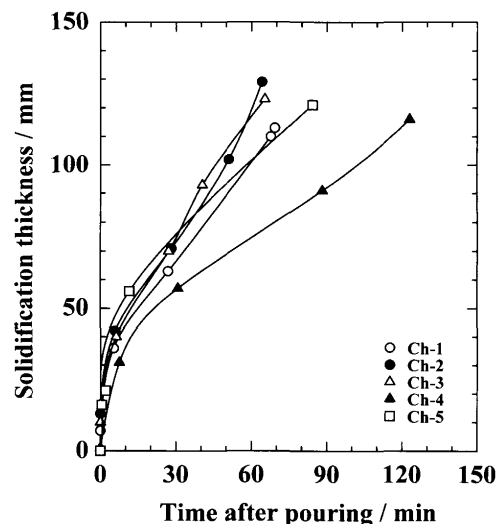


Fig. 3. Relationship between time after pouring and solidification thickness.

察から確認された逆V偏析生成位置もあわせて示した。凝固速度は冷却筒付近では5~15 mm/minだが、冷却筒から離れるに従って50 mm付近までは急速に低下し、その後は1~2 mm/minでほぼ一定となる。マクロ組織から観察された逆V偏析は冷却筒から62 mm以降の距離から生成し始めており、この凝固速度が一定になる部分に相当している。

またCh-1からCh-5の測温結果をもとに凝固界面前方での冷却速度を計算しFig. 5に示した。またFig. 5中には断面組織観察から確認された逆V偏析生成位置もあわせて示した。

冷却速度も凝固速度と同様に冷却筒から離れるに従って50 mm付近までは急速に低下し、その後は1~2K/minでほぼ一定となる。従って凝固速度と同様に冷却速度も急速に

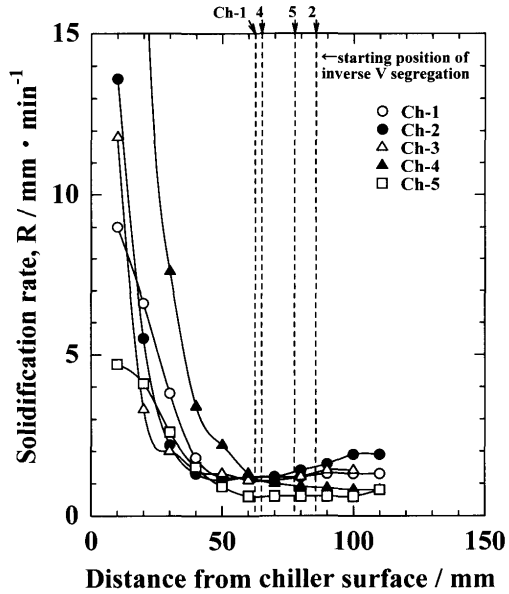


Fig. 4. Relationship between distance from chiller surface and solidification rate, R .

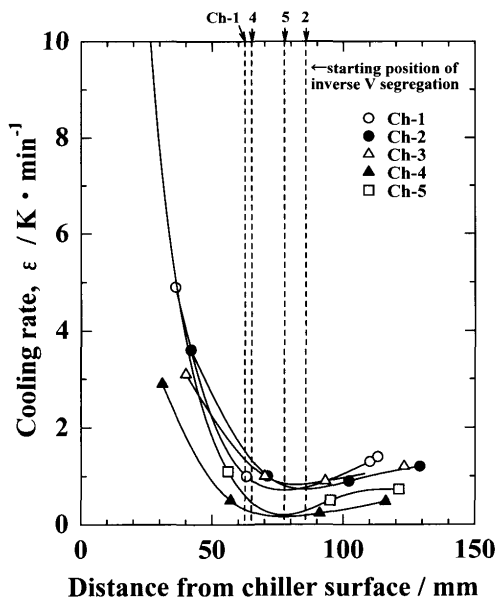


Fig. 5. Relationship between distance from chiller surface and cooling rate at solidification front, ϵ .

低下する時期に合わせて、逆V偏析が生成し始めることを確認した。

3.3 逆V偏析中の炭化物生成

逆V偏析生成部分で炭化物が生成すると機械的強度低下の原因となる。特に数 μm 以上の粗大な炭化物が生成すると鍛造加工時に割れが生じやすくなることから、主に凝固中に晶出すると考えられる粗大な炭化物生成状況を確認するため、各実験で確認された逆V偏析部のEPMA分析を行い、偏析部分の濃度分布を調べた。

EPMA分析はFig. 1に示した縦断面の逆V偏析生成部について6mm角の範囲でマッピング分析をおこなった。分析元素はFe, W, C, Nb, Si, Ni, Mo, Cr, Mn, Vの10

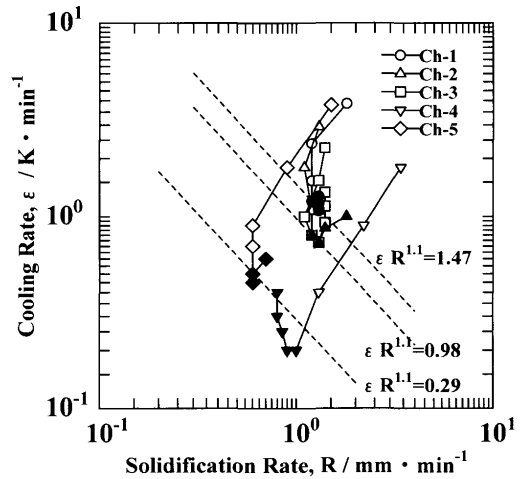


Fig. 6. Relationship between solidification rate, R , and cooling rate, ϵ , and boundary conditions of the formation of A-segregation.

元素についておこなった。その結果、逆V偏析部分には特にNb, Cr, Mnが濃化しており、偏析比で1.5程度となっていることが確認された。しかしながら、NbCなどの凝固中に晶出した炭化物生成についても確認をおこなったが、EPMA分析で検出可能な数 μm 以上の炭化物の生成は確認できなかった。

4. 考察

4.1 逆V偏析生成条件の検討

逆V偏析生成条件については、いくつかの関係が報告されている。鈴木ら³⁾によると、炭素鋼の場合、冷却速度 ϵ (K/min)と凝固速度 R (mm/min)において、 $\epsilon R^\beta \leq \alpha$ (α, β : 定数)となる関係式で逆V偏析の生成条件が整理され、0.7% C鋼では $\alpha=8.75, \beta=1.1$ となることが報告され、鋼種によってしきい値 α の値が変化することが示されている。そこで同様にして、今回の各実験鋼塊の温度測定結果と逆V偏析生成位置から、逆V偏析の生成条件を $\epsilon R^{1.1} \leq \alpha$ の関係式で整理し、しきい値 α の値を評価した。

Fig. 4, 5より今回の実験結果を冷却速度と凝固速度の関係で整理するとFig. 6のようになる。Fig. 6はCh-1からCh-5における冷却筒表面から40~110mmまでの10mmおきの各位置における冷却速度と凝固速度の関係を示したものである。図中の白い点は逆V偏析が生成しておらず、黒い点は逆V偏析が生成している位置を示している。

これより逆V偏析が生成開始する領域の境界線を示すと図中の点線のとおりのようになる。この境界条件を冷却速度 ϵ と凝固速度 R を用いて表すと次のようになる。

$$\text{鋼種No. 1: } \epsilon R^{1.1} \leq 1.47 \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{鋼種No. 2: } \epsilon R^{1.1} \leq 0.98 \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{鋼種No. 3: } \epsilon R^{1.1} \leq 0.29 \dots \dots \dots (3)$$

Table 4. Values of the constants used for calculation of specific volume of the liquid.

element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W
$\eta \times 10^3$	-	1.60	0.08	0.93	2.25	-0.1	0.18	-0.29	0.80	-1.02	-0.17

従って、(1)~(3)式に示した逆V偏析生成条件を考慮して実鑄塊の凝固条件を制御できれば、逆V偏析のない鑄塊の製造が可能となる。

(1)~(3)式より、 $\varepsilon R^{1.1} \leq \alpha$ の関係式は逆V偏析が発生する凝固条件を表すととともに、しきい値 α の値は成分系により生成臨界値が異なることを示している。従ってこの α の値が小さいほど $\varepsilon R^{1.1}$ の値が α の値以下となる領域は狭くなり、逆V偏析が生成しにくくなることを意味している。試験に供した3つの鋼種の中では鋼種No. 3のしきい値 α の値が0.29と最も小さいことから逆V偏析が最も生成しにくいことかわかる。逆に鋼種No. 1はしきい値 α の値が1.47と最も大きく、逆V偏析が最も生成しやすいのは、Moが添加されていないこと、および他の鋼種と比べてW濃度が2.0mass%と高いことが逆V偏析生成に影響を及ぼしているためではないかと考えられる。

また鋼種No. 2と鋼種No. 3を比較するとV濃度のみが異なっているが、V濃度が0.39mass%と高い鋼種No. 3のほうが逆V偏析生成しにくくなっており、9Cr1Mo鋼においてはV添加は逆V偏析抑制効果があることが分かる。従って逆V偏析生成の抑制はMo、Vの増加及びWの減少で効果が増大し、特にVの添加量を増やすことが有効であると考えられる。

4.2 溶鋼密度差の評価

逆V偏析の生成機構における合金成分の影響については、一般的に固液共存領域の凝固前面の溶鋼密度差で説明がなされている¹²⁻¹⁴⁾。そこで逆V偏析生成条件に及ぼす各成分元素の影響について検討するため、高橋ら¹⁴⁾の報告に基づき、溶鋼密度差による評価を行った。供試材に含まれるW、Nbの影響については、比容積係数が報告されていないため、WはFe-C-W 3元系溶融合金の密度¹⁵⁾と純鉄液相の密度差をW濃度に応じて比例配分して比容積係数を算出した。同様にNbは純Nb金属液相の密度と純鉄液相の密度差をNb濃度に応じて比例配分して比容積係数を算出した。比容積計算でを使用した比容積変化係数をTable 4に示した。これらの値を用い、溶鋼密度差の計算はこれまでに報告されている山田ら^{7,8)}と同様の手法で評価を行った。

Fig. 7に溶鋼密度差を解析した結果を示す。溶鋼密度差は鋼種No. 3, No. 2, No. 1の順に小さくなり、即ち添加元素別ではV, Mo, Wの順に溶鋼密度差が小さくなる傾向を示している。これまでの報告によると溶鋼密度差が小さいほど、逆V偏析が抑制される傾向にあり、逆V偏析生成条件のしきい値 α の値も小さくなる傾向にある⁷⁾。

そこで前節で求めた逆V偏析生成条件のしきい値 α の値

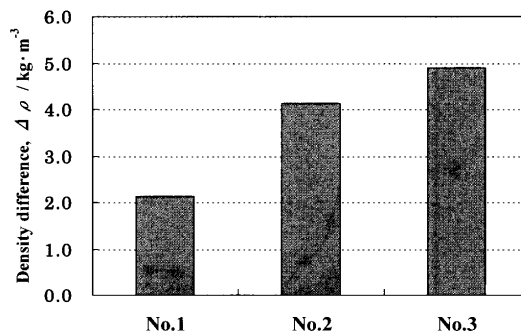
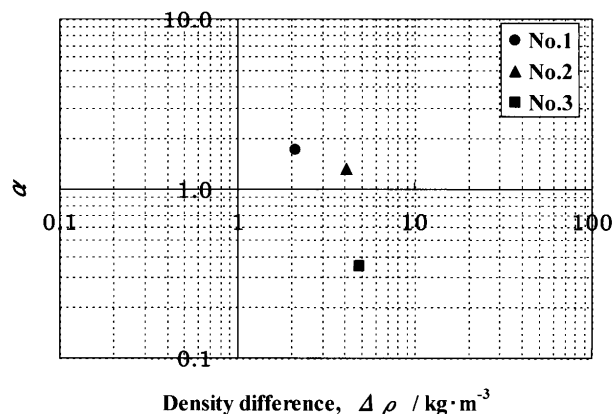


Fig. 7. Density differences of 9Cr1Mo steels.

Fig. 8. Relationship between density differences in the liquid and critical value α for the formation of A-segregation.

との相関をとるとFig. 8のようになる。生成条件の α の値を評価すると、No. 1, No. 2, No. 3の順に小さくなり、即ち添加元素別ではW, Mo, Vの順にしきい値 α の値が小さくなる傾向を示し、V添加材が最も逆V偏析が生成しにくい結果となっている。従って今回の実験で評価した逆V偏析の生成しやすさが溶鋼密度差の評価結果と全く逆の傾向を示していることから、9Cr1Mo鋼における逆V偏析の生成機構は溶鋼密度差以外の凝固組織形態などの影響因子により支配されている可能性がある。

4.3 凝固組織形態の影響

前節の検討結果より、逆V偏析生成条件について凝固組織形態の観点から考察を行った。凝固組織形態の評価にあたっては、実験的手法が考えられるが、固液共存領域のデンドライトなどの3次元的な凝固組織形態を定量的に評価することは非常に困難である。

近年、凝固組織シミュレーション技術が発達し、Monte Carlo法やCellular Automaton法をはじめとした結晶粒組織予測や、Phase Field法によるデンドライト形態の予測技術

が利用されてきている。またこれらを多元系合金に適用するため、熱力学データベースとの連成が検討されるなど、成分の影響についてもシミュレーションで考慮可能になってきている。

そこで、凝固組織形態を凝固シミュレーションで定量的に予測・評価することができれば、逆V偏析の支配因子の検討に非常に有効な手段となる。そこで、本研究の9Cr1Mo鋼のデンドライト形態についてフェーズフィールド法での予測を試みた。

フェーズフィールドモデルとして、3元系のKKSモデル^{17,18)}を用いた。希薄合金系での支配方程式は次の通りである。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M(\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - f_\phi) \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \nabla \left(\frac{D_1(\phi)}{f_{c_1 c_1}} \nabla f_{c_1} \right), \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla \left(\frac{D_2(\phi)}{f_{c_2 c_2}} \nabla f_{c_2} \right), \quad \sum_{i=0}^2 c_i = 1 \dots\dots\dots (5)$$

ここで ϕ は相を区別する秩序変数であり液相から固相へと値が0から1へ変化するフェーズフィールド、 c は溶質元素のモル濃度、 M と ε は移動度と界面エネルギーに関するフェーズフィールドパラメータ、 $D(\phi)$ は溶質拡散係数、 f の下付き文字は対応する変数による1階と2階微分を表す。系の自由エネルギー密度関数 $f(c, \phi)$ は、液相と固相の自由エネルギーおよび放物型関数 $g(\phi)$ に基づいたエネルギー障壁の和として次の様に表される。界面領域での組成 c は液相と固相の組成の重みを付けた和として表される。

$$f(\phi, T, c_1, c_2) = h(\phi) f^S(T, c_{1S}(x), c_{2S}(x)) + (1-h(\phi)) f^L(T, c_{1L}(x), c_{2L}(x)) + Wg(\phi) \dots\dots (6)$$

ここで、 $h(\phi) = \phi^2(3-2\phi)$ 、 $g(\phi) = \phi(1-\phi)$ 、 W はエネルギー障壁に関するフェーズフィールドパラメータ、下付き文字 S と L それぞれは液相と固相を表す。フェーズフィールドパラメータ ε と W は次の式で固液界面エネルギー σ および界面領域の厚さ 2λ と関係づけられる。

$$\sigma = \frac{\varepsilon \sqrt{2W}}{8} \pi \dots\dots\dots (7)$$

$$2\lambda = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2W}} \pi \dots\dots\dots (8)$$

移動度を表すフェーズフィールドパラメータ M は次式で表される。

$$M^{-1} = \frac{\varepsilon}{\sigma \sqrt{2W}} \left[\sum_j \frac{1}{D_{jL}} \zeta_j(c_{jS}^e, c_{jL}^e) \right]$$

$$\begin{aligned} & \zeta_j(c_{jS}^e, c_{jL}^e) \\ &= (c_{jL}^e - c_{jS}^e)^2 f_{cc}^S(c_{jS}^e) f_{cc}^L(c_{jL}^e) \\ & \times \int_0^1 \frac{h(\phi_0)[1-h(\phi_0)]}{[1-h(\phi_0)]c_{jL}^e(1-c_{jL}^e) + h(\phi_0)c_{jS}^e(1-c_{jS}^e)} \frac{d\phi_0}{\phi_0(1-\phi_0)} \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

ここで、 C_{jL} と C_{jS} は固相と液相内の j 成分の濃度、上付文字 e は平衡状態を表す。

フェーズフィールド法での計算は二次元の正方形領域を仮定し、7.5 μm 角の計算領域で行った。初期の結晶核を計算領域の左端中央部に配置し、境界条件は断熱条件と周期境界条件を計算領域の左側と上下右側の境界に設定した。計算は下記組成の3つの3元系合金で行った。

- (A) Fe-0.09mass%C-2.0mass%W
- (B) Fe-0.09mass%C-0.35mass%Mo
- (C) Fe-0.09mass%C-0.4%massV

計算に必要な物性値は、固液界面での平衡濃度 c_S 、 c_L 、溶質拡散係数 $D(\phi)$ 、界面エネルギー σ 、異方性因子 ε_4 であり、そのうち固液界面での平衡濃度と溶質拡散係数は、物性値の温度依存性と成分依存性を次のように考慮した。まず平衡濃度は熱力学データベース「Thermo-Calc」による平衡計算により3元系合金の固液界面での各溶質元素の平衡濃度 c_S 、 c_L (mol%)を求め、温度の関数として与えた。また溶質拡散係数はFeとの2元系合金の拡散係数を使用し、振動数因子 D_0 (m²/s)と活性化エネルギー Q (J/mol)と気体乗数 R (J/mol/K)を用いた $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ で表される温度の関数として与えた^{20,21)}。なお、界面エネルギー σ は0.204 (J/m²)、異方性因子 ε_4 は0.03の一定値を使用した。

下記に一例としてFe-C-V系の3元系の計算に使用した固液界面での平衡濃度と溶質拡散係数を示す。()内は溶質元素を表し、下付き文字 S と L それぞれは液相と固相を表す。固液界面での平衡濃度は以下の式を使用した。

$$C_L(C) = -2.06 + 2.87 \times 10^{-3} \times T - 9.58 \times 10^{-7} \times T^2 \dots\dots\dots (10)$$

$$C_S(C) = -0.429 + 5.76 \times 10^{-4} \times T - 1.87 \times 10^{-7} \times T^2 \dots\dots\dots (11)$$

$$C_L(V) = -1.57 + 1.83 \times 10^{-3} \times T - 5.29 \times 10^{-7} \times T^2 \dots\dots\dots (12)$$

$$C_S(V) = -1.66 + 1.89 \times 10^{-3} \times T - 5.35 \times 10^{-7} \times T^2 \dots\dots\dots (13)$$

$$D_{0L}(C) = 1.28 \times 10^{-6}, \quad Q_L(C) = 1.24 \times 10^3 \dots\dots\dots (14)$$

$$D_{0S}(C) = 1.24 \times 10^{-5}, \quad Q_S(C) = 9.95 \times 10^4 \dots\dots\dots (15)$$

$$D_{0L}(V) = 6.20 \times 10^{-8}, \quad Q_L(V) = 7.20 \times 10^3 \dots\dots\dots (16)$$

$$D_{0S}(V) = 3.10 \times 10^{-4}, \quad Q_S(V) = 2.39 \times 10^5 \dots\dots\dots (17)$$

上記の計算条件のもとで、9Cr1Mo鋼のデンドライト形態についてフェーズフィールド法で予測した結果をFig. 9に示した。

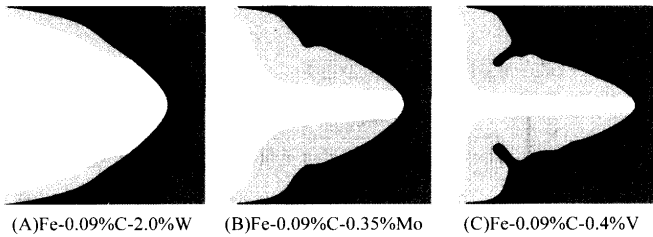


Fig. 9. Dendrite morphologies simulated by using phase-field method.

この結果より、9Cr1Mo鋼においてデンドライト側枝の発達傾向は(C), (B), (A)の順に発達しやすく、V添加した成分のデンドライト形態は他の成分系に比べて最も側枝が発達し易いことがわかる。

実験鋼塊断面の凝固組織観察においては凝固後の固相変態のためデンドライト形態を明瞭に観察できなかった。凝固組織の点で逆V偏析抑制に影響を及ぼす要因としては、デンドライト個数密度の増大や、1次、2次アーム間隔の減少、柱状晶から分岐柱状晶や等軸晶への形態変化などが考えられる。フェーズフィールド法による計算結果から推定すると、9Cr1Mo鋼で鋼種No. 3のV添加材が最も逆V偏析が生成しにくい要因の一つとして、デンドライト形態が側枝の発達により微細化することにより、固液共存層の濃化液相流動が妨げられることが考えられ、それによって逆V偏析の生成が抑制されているものと推測される。

さらに筆者らはフェーズフィールド法で予測されるデンドライト形態について、無次元周囲長やフラクタル次元を指標として定量的に評価する手法を報告しており、今後さらにこれらの手法を適用し形態を定量的に評価することで、逆V偏析の生成メカニズムを明らかにすることができると考えられる。

4.4 炭化物の生成について

逆V偏析部分にはNbが濃化していることが確認されたが、炭化物の生成は確認できなかった。これを理論的に確認するため、以下の検討を行った。

凝固中に晶出するNbC炭化物の生成条件については、以下の式が報告されている¹⁶⁾。

$$C(Nb)+0.4C(C)-0.034\log t-0.073\leq 0 \dots\dots\dots(18)$$

ここでC(Nb), C(C)は溶質濃度(mass%), tは凝固冷却速度(K/h)である。

そこでこの(18)式をもとに、9Cr1Mo鋼の逆V偏析部における炭化物生成条件を検討した。なお、Nb濃度とC濃度については実験サンプルのEPMA分析で得た値を使用した。計算の結果、今回のNb, C濃度では炭化物の生成し

ない条件にあたり、逆V偏析部においてはNbの濃化はあるものの凝固中に晶出物として炭化物は生成しないことがあらためて確認できた。

5. 結言

9Cr1Mo鋼における逆V偏析生成条件を明らかにするため、20kgの溶鋼を用いて逆V偏析を実験的に再現し、組織観察と冷却速度ε(K/min)と凝固速度R(mm/min)のパラメータを用いて逆V偏析の生成条件を評価した。またMo, V, Wの合金成分添加の影響について検討し、V, Mo, Wの順に逆V偏析の抑制効果があることが分かった。さらに逆V偏析が抑制される要因を検討するため、Fe-C-V, Fe-C-MoおよびFe-C-W合金のデンドライト形態についてフェーズフィールド法での予測を試みた。その結果、デンドライト側枝の発達傾向はW, Mo, Vの順に増大し、V添加した成分のデンドライト形態は他の成分系に比べて最も側枝が発達し易いことが分かった。従って、9Cr1Mo鋼でV添加材が最も逆V偏析が生成しにくい要因の一つとして、溶鋼密度差ではなくデンドライト形態が微細化することにより、固液共存の濃化液相流動が妨げられ、逆V偏析生成が抑制されているものと推測された。

文 献

- 1) K.Narita and M.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 212.
- 2) K.Narita and T.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 1323.
- 3) K.Suzuki and T.Miyamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 53.
- 4) K.Suzuki and T.Miyamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1571.
- 5) K.Suzuki and K.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1581.
- 6) Y.Onoda, M.Nakata, Y.Kunisada and T.Teijima: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1125.
- 7) H.Yamada, T.Sakurai and T.Takenouchi: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 105.
- 8) H.Yamada, T.Takenouchi, M.Funazaki, T.Takahashi, T.Iwadate and S.Nakada: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 82.
- 9) S.Asai, J.Ozawa and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 50.
- 10) N.Mori and K.Ohgi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50** (1986), 486.
- 11) N.Mori and K.Ogi: *Metal. Trans. A*, **22A** (1991), 1663.
- 12) M.C.Flemings: *Scand. J. Metall.*, **5** (1976), 1.
- 13) O.Haida, S.Okano, T.Emi and G.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 114.
- 14) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振19委9949, 凝固197, 昭和51年9月.
- 15) J.F.Elliott and M.Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. II, Addison-Wesley, (1960).
- 16) S.Matsui, S.Sato and T.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S1214.
- 17) S.G.Kim, W.T.Kim and T.Suzuki: *Phys. Rev. E*, **60** (1999), 7186.
- 18) M.Ode, J.S.Lee, S.G.Kim, W.T.Kim and T.Suzuki: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 870.
- 19) T.Takahashi, K.Ohsasa and N.Katayama: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 728.
- 20) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, (1993).
- 21) 鉄鋼の凝固, 日本鉄鋼協会編, 日本鉄鋼協会, (1977).