

討 6 鋼の凝固機構と介在物の生成に関する理論展望

名古屋大学工学部

○森 一美 水上義正
下田輝久

1. 緒言

鋼中非金属介在物の生成は、脱酸剤投入時から連塊凝固時までの鋼中の諸現象がからみあつたきわめて複雑なものである。このうち脱酸生成物の核生成、成長、あるいは浮上分離などについてはかなり焦点がつけられた研究が行なわれ、解明が進んでいるが、凝固時の諸現象と結びつた介在物の生成機構については、多くの研究が行なわれているにもかかわらず、論議が必ずしも明らかにされてはいない。ここでは、とくに凝固時における介在物の挙動に注目し、介在物の生成機構を解明する上での問題点を整理してみようとした。

2. 偏析と介在物の生成

凝固偏析に関する Tiller¹⁾ の理論によると、溶質濃度 C_0 の鋼が平面凝固する場合、液中に対流がないとすれば、定常状態における液中の溶質濃度 C と凝固面からの距離 X との間には

$$C = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp(-RX/D) \right] \quad (1)$$

R : 凝固速度 D : 溶質の拡散係数 k_0 : 平衡分配係数

(1)式によれば、溶質の濃化層の厚さは凝固速度が大きくなるほど減少する。また k_0 が小さいほど濃化層中の濃度が高い。このような濃化層の形成が凝固に伴う酸化物、硫化物のミクロ介在物の生成のもとになる。

しかし、実際には凝固界面は平面でなく、(1)式をそのまま適用することはできない。最近、EPMA 分析によりデンドライトの成長と液のトラップのようすはかなり明らかになってきた。それによると、デンドライト間の距離は50~200 μ mで、凝固速度に依存する²⁾。また、デンドライトは板状に発達し、この間に液がトラップされる。この液は凝固に伴って濃縮されるが、Doherty, Melford³⁾によると、約50%凝固までは Bolling, Tiller⁴⁾ の定常状態のデンドライト成長モデルに従い、それ以後は完全混合モデル

$$C_L = C_S / k_0 = C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (f_s: \text{凝固分率}) \quad (2)$$

に従っている。

一方、デンドライト間トラップ液の濃縮を介在物の生成に結びつけようとする研究も行なわれるようになってきた。Turkdogan²⁾ は(2)式の完全混合モデル、あるいは平衡凝固モデル

$$C_L = C_0 / [1 - (1 - k_0) f_s] \quad (3)$$

を用い、残液の濃縮および C , Si , Mn の二次酸化反応の進行を論じている。また Forward, Elliott⁵⁾ も同様に(2)式を用い、Fe-Si-O, Fe-Al-O 系について偏析ダイアグラムをつくり、さうに凝固進行による介在物の析出を考察している。とくにデンドライト組織中の介在物の存在位置および組成を検討し、デンドライト間の介在物は均質核生成でできるものとしている。また1550°Cからの急冷試料と炉冷試料について、組織全体に均一に分布している比較的大きな SiO_2 粒子を認め、これは冷却以前に存在していた介在物であり、凝固析出介在物とは区別できるとしている。

この Forward らの研究は介在物の生成とミクロ組織と結びつけて解明しようとするもので、このような線にそつた研究をおし進めてゆけば、5 μ m以下程度の酸化物、硫化物のミクロ介在物の生成機構ははたかに明らかにされてゆくものと考えられる。それには、凝固組織、介在物の存在位置、大きさ、組成についての詳細な検討を必要とする。

ここで考えているデンドライト間のトラップ液の濃化、あるいは(1)式の溶質拡散による凝固前面の濃

化はすべてミクロ偏析に関するものであるのに対し、マクロ偏析およびそれに関連した介在物の生成、分布は液の対流、移動によるものである。介在物の成因を追跡する場合、この“ミクロ”と“マクロ”の見方を明確にすることが重要である。これはとくにリムト鋼塊の濃厚偏析、あるいはキルト鋼塊の偏析、負偏析、大型介在物の生成機構で問題になる。

3. 介在物の大きさと分布

鋼中の介在物は一般に表層部では小さく数多く、中心部では大きい。とくにキルト鋼について、たとえば硫化物は 5μ 以下のものは表層部に、 10μ 以上のものは内部に多いことが見いだされている。これは凝固速度が大きいほど介在物は小さいことを示しているわけで、過飽和度と核生成および成長速度との関係で定まるものである。凝固速度が小さいほど過飽和度の形成がゆっくり進むため核生成はおそく、逆に粒子成長の時間おそく分には多えられのために介在物は大型になる。介在物の大きさとインゴットの位置、あるいは凝固速度の関係は介在物の生成機構を究明する上でさらに詳細な検討を加える必要がある。しかし、実際には介在物の浮上があり、また1次および2次の反応生成物の区別をどうするかという点もあつて問題はそう簡単ではない。

介在物の大きさと凝固速度の間に明確な関係が得られてゐる例としてエレクトロスラッグ溶解法⁶⁾をあげることもできる。介在物は約 7μ 以下で、凝固速度のほかにインゴットの大きさとも関係している。凝固速度 1 cm/min 以上ではインゴットの大きさに無関係であり、また 2μ 以上の介在物はない。詳細は明らかではないが、介在物の生成機構を考える上で検討する必要がある。

4. 攪拌液からの凝固偏析

リムト鋼凝固における介在物生成はリミングアクションの強さ、および偏析と密接な関係がある。たとえば、リム層内の介在物の減少、濃厚偏析帯の介在物、コア底部の大型介在物などである。リムト鋼の凝固については最近 Burton の偏析式を用いた Nilles の理論が提出され、偏析やリミングの強さの取扱いに大きな成功をおさめ、リムト鋼の凝固の解析にしばしば引用されている。一方、Nilles の理論に対する疑問点も時々出されており、とくに C や Mn の反応の扱い方に問題があるようで、この点について松野⁷⁾ および榎井⁸⁾ は拡散式の境界条件を工夫した式を導入している。

しかし Burton の式をリムト鋼の凝固に適用するにわたる根本的な問題がある。Burton の式は平面凝固にもとづいたものであるが、この平面凝固がリムト鋼凝固の場合には成り立っているかどうか。榎井⁸⁾、谷沢⁹⁾ の計算によるといずれも凝固速度 f によつて大きく変化するような結果になっているが、これはリミングの強さ f との関係を考慮しても説明困難である。計算された δ と f の関係は実際には P や S の分配係数 k^* が f によつてあまり大きな変化を示さないところから定まることはつぎの式から明らかである。

$$k^* = k_0 / [k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta/D)] \quad (4)$$

いま平面凝固を仮定し、液の攪拌および凝固速度をなくした場合について、液の運動方程式に対流拡散式を組み合わせることにより δ と f の関係が求められる。これより、もしも凝固界面付近の液の攪拌が弱いとすれば、 $f\delta \approx \text{const.}$ の関係が導かれる。しかし、実際の界面付近の液の流速が不明であるため定量的な比較は行なつておらず、これは実際に成り立っているかどうか不明である。

もともと Burton の式は半導体の精製に関連した凝固速度の小さい場合を対象として考へられてきた式であり、造塊の場合の $1 \sim 10 \text{ mm/min}$ の凝固速度とは条件がかなり異なる。当研究室では高周波誘導攪拌のある場合について一方凝固の実験を行なつてゐるが、 S と P の偏析からみると、凝固速度の大きい場合には Burton の式は成り立たないような結果が得られている。これから推定すると、リムト鋼凝固の場合に凝固界面は平面ではないと考へたほうがよいようである。もしそうだとすると CO ガス発生、 2

次脱酸反応、今在物のトラップなどにはいろいろ関連した問題がでてくる。

リムト鋼の偏析については材質の真から濃厚偏析帯におけるSの偏析が普通問題にされているが、Pの偏析はあまり取り上げられていないようである。しかし、凝固機構、とくにコア下半部における大型今在物の生成機構を解明するという見地からPの偏析についてももう少し検討を加える必要があろう。

5. 今在物のトラップ

凝固鋼中の今在物の分布が最終的にきまるのは、凝固面が進行してゆく場合、この面において今在物が残液のほうにはじき出されるか、あるいはトラップされるかによる。これには今在物の性状、大きさ、凝固面の形状、凝固速度、液の攪拌などが複雑に影響する。この問題は理論的にも実際的にもほとんど未だ究明されていないが、最近 Uhlmann, Chalmers¹⁰⁾ は常温の液体と2枚の水平なガラススライト間に保持し、1~100 μ の今在物粒子が凝固固体にトラップされるかどうかを実験し、臨界凝固速度 V_c を求めた。 V_c 以下の凝固速度では粒子は残液中にはじき出される。 V_c は粒が小さいときは粒径に無関係であるが、数百 μ の粒子では大きいものほど V_c は小さくなる。

Uhlmann らはさらに今在物粒子のトラップを理論的に考察し、 V_c を数式で示した。凝固速度が小さいところで粒子が凝固界面ではじき出されるのは、粒子が凝固面に近づいたとき、そこに斥力が働くためである。これは粒子-固体間界面エネルギーが粒子-液、液-固体間の界面エネルギーの和よりも大きいことに由来し、それには粒子と固体の間に常に凝固に見合う速さで液が拡散してゆく必要がある。しかし、ある凝固速度 V_c よりも速く凝固するようになると、拡散による液の補給が間に合わず、粒子は固体にトラップされるようになる。

Uhlmann らの実験では V_c は $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ cm/min で非常に小さい。きわめて理想化された常温の実験結果をそのまま鋼の凝固にあてはめることはできないが、もし V_c が鋼の場合でも同じ程度の値をもつものとするれば、実際の凝固速度は V_c よりもかなり高いわけで、今在物はすべて凝固時にトラップされ、したがって凝固前の今在物の分布が凝固後もそのまま保たれることになる。

実際には今在物の浮上速度も問題で、粒が大きく浮上が自由に行なわれる場合は V_c で示されるよりもかなり大きい凝固速度でも今在物は固体中にトラップされることかない。さらに凝固面の凹凸や、リムト鋼についてはリミングの強さも今在物のトラップに大きく関係する。凝固速度の大きいリム層における清浄度が大きいのは、リミング作用による洗滌効果が大きくきいているものと思われる。⁹⁾

凝固界面が平面でなく、たとえばデンドライト組織になる場合、液がデンドライト間にトラップされるが、そこに同時にトラップされた今在物はデンドライトの成長により残液のほうへおしやられてゆくのではなく、デンドライト組織の任意の位置に分布する。⁵⁾

臨界速度 V_c により鋼の今在物のトラップを定量的に論ずることは現状では困難であるが、従来凝固面における今在物の“トラップ”ということかしばしば述べられていることからも、今在物の生成機構を解明するにあたり、臨界速度 V_c の概念とさらに掘り下げてゆく必要があろう。

6. mushy zone における今在物の生成

これはキルト鋼についてはいわゆる負偏析部の酸化物系大型今在物の生成であり、またリムト鋼ではリミングが早期にストップする鋼塊底部の大型今在物に関したものである。

キルト鋼については古くから沈澱晶による負偏析の生成が考えられてきたが、最近、中川、百瀬¹¹⁾ により溶鋼の濃化層浮揚がその主要な成因をなすとの考えが出され、これをめぐり活発な議論がなされた。負偏析の生成機構は大型今在物の生成に密接な関係をもつもので、さうに理論的、実験的に究明が続けてゆく必要がある。

キルト鋼凝固面において、研究者はいずれも凝固前面の溶鋼中に下降流のあることを認めている。

Wojcik, Kowal¹²⁾はそれを熱的な対流によるものとし、その速度を $0.23 \sim 4 \text{ cm/sec}$ ($35 \sim 615 \text{ cm/min}$)と推定し、また森久¹³⁾はRIの利用により $10 \sim 100 \text{ cm/min}$ と求めている。さらにRomanov¹⁴⁾は自然対流の速度式を用い、 $21 \sim 210 \text{ cm/min}$ の値を推定し、また実測値として 156 cm/min を求めている。

このようにして底部に粘調な相がたまつたとき、そこに対流に伴って運ばれる介在物、あるいは凝固中に生成する介在物が浮上しなかつたことは容易に想像できる。また凝固中に肥大することもある。

リムト鋼における底部大型介在物の生成機構についてはスラムのまき込みとの考えもあったが、RI利用による最近の研究では、粘調相による介在物のトラップと、そこにおける凝集肥大が主因とされている¹³⁾。この介在物は1次反応生成物のほか、凝固時の2次反応生成物もかなり含まれているものと思われるが、両者の割合その他の詳細な点については何も明らかになっていない。

Gubar' ¹⁵⁾はリムト鋼の蓋打ち以後の介在物の生成について解析を行なっている。彼は介在物は固液共存相における2次反応で生成されるものと考えた。この相の厚さは温度勾配に逆比例するものとし、また固相中の濃度が凝固方向の距離に比例するという仮定を用い、偏析の物質収支、凝固時の熱収支をとり、凝固時の2次脱酸析出物量と横方向および高さ方向の位置、蓋打ち時のC濃度、および凝固厚みの関数として表わし、実験値と比較的よく一致をみたとしている。この式は、鋼塊の下部ほどC-O反応が抑えられ、その分だけ余分はMn-O, Si-O反応が行なわれることを表わしている。しかし、実際には介在物量と高さ方向には必ずしも一定の関係はなく複雑であるが、2次脱酸反応などの程度まで現象が説明できることを検討してみることが必要である。

7. 結言

以上、介在物の生成とくに凝固現象と結びつけて論じてきたが、凝固以前に溶鋼中ほどの程度1次脱酸生成物が含まれているのか、これは凝固過程の2次脱酸反応にどのような影響をもつのかといった問題にはいつさへおくれず、また現時点ではこれを検討する手掛りがない。しかし凝固時の介在物の挙動を解明してゆく場合には、凝固前の脱酸剤の投入→脱酸反応→反応生成物の浮揚分離をよく把握し、できれば凝固前の脱酸状態をコントロールした試験が必要である。

鋼塊の凝固機構で最も解明が遅れているのはmushy zoneの存在であり、大型介在物の生成の究明が進まないのも一つはそのためである。これについては実際鋼塊の試験のほかに、単純化した個々の現象を把握できるように基礎研究が是非必要である。

2項で述べたようにデンドライトの成長機構、ミクロ偏析などがEPMA分析の手法により究明が進み、これに関連してデンドライト間にトラップされている介在物の生成機構が解明されようとしている。また今後介在物の存在形態を一層ミクロ的に、とくにミクロ組織、ミクロ偏析との関連において追求してゆくことが望まれる。

文献

- 1) W. A. Tiller et al.: Act. Met., 1 (1953), 428
- 2) E. T. Turkdogan: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 2100
- 3) R. D. Doherty, D. A. Melford: J. Iron Steel Inst., 209 (1966), 1131
- 4) G. F. Bolling, W. A. Tiller: J. Appl. Phys., 32 (1961), 2587
- 5) G. Forward, J. F. Elliott: J. Metals, 19 (1967), 54
- 6) S. A. Leibenzon et al.: Proiz. Stal. Met. Elektrosh. Perepl. (1962)
- 7) 松野, 岡野: 鉄と鋼, 52 (1966), 1522
- 8) 柳井, 佐藤, 大久保, 三好: 鉄と鋼, 53 (1967) 382
- 9) 森久, 谷沢, 山手: 鉄と鋼, 53 (1967) 519
- 10) D. R. Uhlmann, B. Chalmers: J. Appl. Phys., 35 (1964) 2986
- 11) 中川, 百瀬: 学振 19年 8476, 8484 (1967)
- 12) W. M. Wojcik, R. F. Kowal: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 1867
- 13) 森久: 鉄と鋼, 53 (1967) 541
- 14) A. A. Romanov: Fiz.-Khim. Teplofiz. Prots. Krist. Stal. Slitkov, (1967) p. 133
- 15) V. F. Gubar' et al.: Izv. V. U. Z., Ch. Met., (1968) No. 1, 32