

川崎製鉄技術研究所 ° 桜谷敬和 理博 江見俊彦

1. 緒言: 硫化物の形態調整を目的として高張力鋼(C 0.06~0.20, Si 0.20~0.30, Mn 1.3~1.5, P<0.02, S 0.003~0.008, Al ≥ 0.020%)に稀土類元素(REM)を加える際, 鋳型内溶鋼中の濃度積, $CP = [\%REM][\%S]$, が $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-4}$ より大きいと, 鋼塊沈澱晶帯に REM-S を主体とする鱗状集積(写真-1)が生じ, 逆V偏析線はSプリントで周囲よりも薄く見えるが, CP が 1.0×10^{-4} 以下では逆転し, 鱗状集積が消えると同時に, 逆V偏析線もその正偏析を示すことと前報⁽¹⁾で報告した。Sプリントのパターンが後者から前者に反転することと "S-REVERSAL" と呼ぶ⁽²⁾。硫化物の形態調節を完全に行い, 低温靱性を劣化させず, ガッ鋼塊全部位を均質に保つためには, 鋳型内溶鋼中の REM と S と, $[\%REM]_{vs.} [\%S]$ 座標上で, $8 > [\%REM]/[\%S] \geq 3$ と, $CP \leq 1 \sim 1.5 \times 10^{-4}$ で区切られる領域に保つ必要があり, これを "THE RARE EARTH ZONE" と呼ぶ⁽³⁾。本報では, S-REVERSAL の起る限界 CP 値が, 最近報告された同種溶鋼中の CeS の溶解度積, $K = [\%Ce]_{eq} \cdot [\%S]_{eq} \approx 0.7 \times 10^{-4}$ と非常に近いことに着目して, 次澱晶帯の鱗状集積機構を, 鋳型壁に平行な凝固前面における過飽和による REM-S の周期的晶出, および晶出した REM-S の熱対流による沈澱晶帯上面への運搬堆積, と組合わせたモデルにより統一的に説明し, REM-S 晶出に要する過飽和度も求めた。

2. モデル: 鋼塊の沈澱晶帯直上近傍で, 鋳型壁に垂直な方向に, 凝固開始からの距離を x , 凝固速度を v とすれば, 平界面で近似した凝固前面の x における過飽和度, $\alpha = CP/K$, は initial transient の溶質濃化式を用いて, vz/D の函数として表わされる。

$$\alpha = \alpha_0 \pm \alpha_{REM}, \quad \pm = \pm \left(\frac{vz}{D} \right) = \frac{1}{2k} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{vz}{D}} + (2k-1) \exp(-kg \frac{vz}{D}) \operatorname{erfc} \left[\frac{(2k-1)}{2} \sqrt{\frac{vz}{D}} \right] \right\} \dots (1)$$

α_0 : 初期過飽和度, k : 平衡分配係数, g : $1-k$, D : REM または S の溶鋼中の拡散定数
凝固開始後, 時刻 t_i で x_i において α が限界過飽和度, $\alpha_{crit.}$ をこえたと, REM-S が晶出し, 凝固前面を流す流速 α の熱対流による溶鋼下降流に乗って沈澱晶帯上面に達し, 絶え間なく溶鋼中を沈降してくる等軸晶により浮上を妨げられて, 第1番目の集積層の下縁を作る。以後順次これが繰返され, t_n に x_n で晶出した REM-S は, 第 n 番目の集積層を作る。(図-1)

t_n と t_{n-1} の間の v の平均値を

$$\bar{v}_n = \int_{t_{n-1}}^{t_n} v dt / (t_n - t_{n-1}) \dots (2)$$

とすると, 一定組成の鋼の固-液界面近傍の溶鋼に於いては, $\alpha_{crit.}$ は定値をとるのぞ, $v \approx \bar{v}_n$, $x_n = \bar{v}_n \Delta t_n$ を用いて, $\bar{v}_n x_n = \bar{v}_n^2 \Delta t_n = \text{const.} = A \dots (3)$ となり, A , $\bar{v}_n$ と実験で求めると t_n と決められる。

次に, x_n で晶出がおこる時, 沈澱晶帯直上から湯面までを m 等分した j 番目の高さ H_{nj} で, 単位界面長さあたり β 個晶出した REM-S に於いては, H_{nj} から沈澱晶帯上面への到達に要する時間,

$$t_{nj} = \frac{H_{nj}}{\bar{q}_{nj}}, \quad \bar{q}_{nj} = \int_{t_n}^{t_n+t_{nj}} a dt / t_{nj}, \quad \text{から } \beta \frac{dH_{nj}}{dt_{nj}} = \beta a (t_n + t_{nj}) \equiv \beta a_{nj} \dots (4) \text{ の関係が得られる。}$$

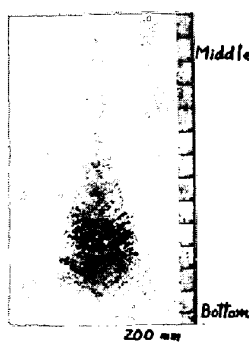


写真1. 鱗状集積(A鋼塊)

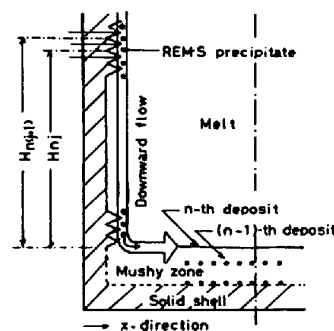


図1. 集積モデル

(4)式は、単位時間あたりに沈凝晶帯上面に到達する REM-S 個数を表わし、 α は t に ついて 単調に減少するから、 $t_{nj}=0$ のとき、即ち、 $t=t_n$ のときに、 n 番目の集積が極大を示して始まることを意味している。 n 番目の集積は固-液界面の最上端 H_{nm} で晶出した REM-S が到達する時間 t_{nm} で決まる時刻 t_n+t_{nm} で終了する。 $t_n \sim t_n+t_{nm}$ 間、次の晶出が $t_{n+1}, \dots$ で生じ得ることを考慮すると、測定される集積は、多数回に渡る晶出物の逐次的な堆積の和となる。 N を適当な規格化定数として、

$$S(t) = \sum_{(nj)} \frac{1}{N} \alpha_{nj} ; \text{但し } t_n+t_{nj}=t \text{ なる } (nj) \text{ について Sum とする。}$$

よって、集積パターンを表わす函数、 $S(t)$ 、が定義される。模式的な表現(図-2)から、極大を示す時刻が晶出時刻 t_n に対応することがわかる。

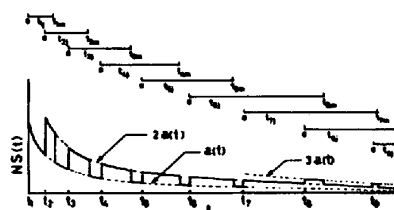


図2. 集積パターンの模式的表現

3. 結果: 前報で沈凝晶帯集積のあった A, B 鋼塊の断面プリント写真の分析を、マイクロフォトメーターで走査し、縞状集積のピーク位置を鋼塊底部からの距離として決めた。これを注入条件の等しい、同一鋼種、同一銑型で実験的に求めた沈凝晶帯厚さの時間変化と照合して t_n を決めた。

一方、 $v=12.5\sqrt{t}$ なる実験値と、(2), (3)式から

$$t_n = \left\{ (25^2 + A) / (25^2 - A) \right\}^2 t_{n-1}$$

したがって、実験で得られた t_n と t_{n-1} の差 Δt_n と n の関係は、

$$\log \Delta t_n = \log (t_n - t_{n-1}) = 2(n-1) \log \frac{25^2 + A}{25^2 - A} + \log \left\{ \left(\frac{25^2 + A}{25^2 - A} \right)^2 - 1 \right\} + \log t_0 \quad (5)$$

$\log \Delta t_n$ vs. n のプロットの傾きから (5)式を用いて A が求められる。

(図-3, 4) この値 $A(=v^2 x)$ と、以下に求める D 、 k を (1)式に代入すれば $\alpha_{crit.}$ が決まる。 $D_S \cong D_{REM} \cong 4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} = 2.4 \times 10^{-1} \text{ mm}^2/\text{min}^{(7)}$ とし、 k_S は 0.02 とする。 k_{REM} は未知であるが、Fe-Ce 系状態図⁽⁵⁾から求まる $k_{Ce} = 0.16$ 、REM と同族で原子半径もほぼ等しい Y-Fe 系の状態図⁽⁶⁾ 固体鉄中への Y の溶解度を 1% として求まる $k_Y = 0.08$ を考慮して $k_{REM} = 0.10$ と仮定した。この様にして得た $\alpha_{crit.}$ と表-1 に示す。

縞状集積のあった A, B 鋼塊の $\alpha_{crit.}$ はよく一致し、約 800 である。

一方、前報で、C, D 鋼塊に縞状集積がなかった事実は、 $\alpha_{C,D}$ の最大値が

$$\alpha_0 \leq \alpha_S^{(0)}(\infty) \leq \alpha_{REM}^{(0)}(\infty) < \alpha_0^C \leq \alpha_S^C(\infty) \leq \alpha_{REM}^C(\infty) =$$

$$1.3 \times 50 \times 10 = 650 < \alpha_{crit.}^A \cong \alpha_{crit.}^B \cong 800$$

で、REM-S 晶出限界過飽和度より小なため、と説明できる。

4. 文献: (1) 榎谷他; 鉄と鋼, 59 (1973) S449, S450 (2) A. Ejima et al; Proc. 5th Japan-USSR Joint Symp. phys. chem. of metall. Processes, Moscow, 1975; to be published (3) 鈴木他; 鉄と鋼 60 (1974) S51 (4) 垣生他; 鉄と鋼 60 (1974) S70 (5) R. Vogel; Z. Anorg. Allgem. chem. 99 (1917) 25 (6) R.F. Domagala et al; Trans. A.S.M. 53 (1961) 137. (7) D. Ya. Povolotskiy et al; Russian Metallurgy, No.5 (1972) 66.

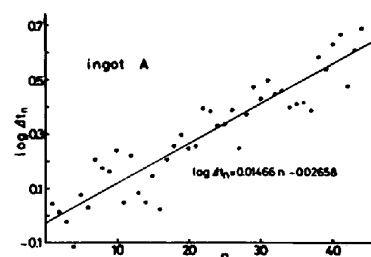


図3. $\log \Delta t_n$ vs. n (A 鋼塊)

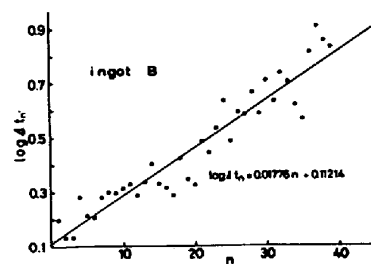


図4. $\log \Delta t_n$ vs. n (B 鋼塊)

表1. 晶出限界過飽和度の計算結果

ingot	%S	%REM	α_0	A	$\bar{v}x/D$	α_S	α_{REM}	$\alpha_{crit.}$
A	0.012	0.041	4.92	5.268	21.95	18.8	8.9	823.2
B	0.007	0.056	3.92	6.341	26.42	21.4	9.4	788.5