

論 文

UDC 669.85/.86 : 669.14-412 : 621.74.047 : 620.182/.183 : 536.421.4

実用鋼のマクロ凝固組織におよぼす希土類元素の影響*

塗 嘉夫**・大橋徹郎***・広本 健**・北村 修****

Solidification Macrostructure of Ingots and Continuously Cast Slabs
Treated with Rare Earth Metal

Yoshio NURI, Tetsuro OHASHI, Takeshi HIROMOTO, and Osamu KITAMURA

Synopsis:

Various characteristics were observed in the solidification macrostructure of ingots and continuously cast slabs treated with REM.

The results are as follows:

1) REM addition brings about diminution of macro-segregation, enlargement of equiaxed zone, and reduction of loose structure.

2) The starting position of the formation of the inverse V-segregation moves toward the center of ingot and the segregated area expands. The length of segregation line and the segregation ratio are reduced.

3) By autoradiographic observation, large differences in macrosolidification rate are not observed, however, mushy zone at the bottom of an ingot is formed earlier.

4) REM-oxides, sulphides, and oxysulphides are mainly precipitated in dendrite arms. The constituents of inclusions are varied by the methods of REM addition.

Non-metallic inclusions formed by REM addition seem to act as nucleation catalyst and thus improve not only the microstructure but also the macrostructure of the casts.

1. 緒 言

著者らは希土類元素 (以下 REM と略す) 添加鋼のミクロ凝固組織について報告した。その要旨は、

- 1) デンドライトの一次アーム・スペーシングが小さい、
 - 2) アームの成長長さが短かく、したがって数も多い、
 - 3) アームの発達方向が不規則である、
- 等である。

これらの現象は当然マクロ凝固組織にも影響すると考えられる。[REM] 添加鋼の鋼塊、鋳片特性に関する研究は数多いが^{2)~17)}、その大部分が硫化物、酸化物形態、ならびに逆V偏析生成に主眼が置かれており、凝固組織そのものについて解析した例は少ない^{2)~4)9)}。

本報告では、実用大型鋼塊と連铸鋳片についてマクロ凝固組織におよぼす [REM] 添加効果を明らかにし、そ

の機構について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 [REM] 添加方法と供試鋼の製造条件

実用大型鋼塊への [REM] 添加方法については、鋳型内添加、下注注入管添加、真空脱ガス処理時の添加、あるいは転炉出鋼時添加が報告されている。本研究では添加方法、添加量の鋼塊凝固組織および介在物形態におよぼす影響を考慮して調査を進めた。

供試鋼はいずれも 100 t LD 転炉にて溶製した溶接構造用鋼である。供試鋼 A~G は同一形状の鋳型で铸造された 20 t 下注造塊材、H は 250×2100 mm 断面の連铸鋳片である。A、B 鋼は RH 真空脱ガス後同一注入管にて铸造し、B 鋼は注入後半に [REM] の鋳型内添加を行つた。C~F 鋼は RH 脱ガス処理後半に所定 [REM] 量を添加し、铸造末期に少量の [REM] を鋳型内添加した。なお D~F 鋼は同一注入管を用いて鋳型添加 [REM]

* 昭和 52 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 54 年 9 月 25 日 受付 (Received Sept. 25, 1979)

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

*** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 工博 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp. 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

**** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所(現: 本社) (Hirohata Works, Now Head Office, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Experimental conditions of ingots and a continuous casting slab.

Casting method	Symbol	Ladle analysis (%)						REM addition				Other condition
		C	Si	Mn	P	S	Al	R H	Mold	C. C. Mold	Amount (%)	
Ingots (Bottom pour)	A	0.15	0.46	1.40	0.016	0.003	0.018	—	—		—	
	B							—	○		0.018	
	C	0.16	0.43	1.40	0.010	0.003	0.023	○	○		0.042	
	D							○	○		0.026	¹⁴¹ Ce add. at 60 min. after pouring
	E	0.14	0.43	1.45	0.020	0.005	0.031	○	○		0.028	¹⁴¹ Ce add. at end of pouring
	F							○	○		0.021	¹⁴¹ Ce add. at end of pouring
	G	0.14	0.43	1.45	0.012	0.004	0.040	—	—		—	⁵⁹ Fe add. 9, 36, 81, 144 min. after pouring
Cont. casting	H	0.15	0.43	1.40	0.014	0.015	0.040	—	—	○		mold size 250×2 100 cast. speed 0.6m/min

量, 添加時期を変えてその影響を調べた。

供試鋼Hは RH 真空脱ガス処理を行った連铸铸片である。[REM] 添加は铸型内に連続自動供給し, 供給速度を変えることにより添加量を変化させた。

[REM] 添加はいずれもミッシュメタルとして添加した。Table 1 に供試鋼の製造条件を一括して示した。

2.2 凝固組織調査

供試鋼塊は, 軸心を含め縦断し, サルファープリント (S. P) およびマクロ腐食観察を行った。他方連铸铸片については幅方向中央部を铸造方向に平行に縦割し, S. P, およびマクロ腐食を行った。供試鋼の等軸晶帯の測定はマクロ腐食では不鮮明なために, 鋼塊では高さ方向で三箇所, 鋼塊底部から一箇所, 連铸铸片について [REM] 添加量別に試料採取し, デンドライト腐食によつて行った。なお等軸晶率は連铸铸片の場合铸片厚さに対する線分率にて表示し, 鋼塊の場合には柱状デンドライト長さによつて示した。

供試材の偏析は, 鋼塊では幅方向, 高さ方向に 5% 間隔にて 17 mm φ ドリル径にて試料採取し, 他方連铸铸片については铸片表面から 0.5 mm 厚の段削りし, いずれも化学分析にて求めた。なお逆 V 偏析内の偏析については, 5 mm φ ドリルにて深さ 5 mm に限定し, 同一偏析線内の数箇所から試料採取し, 化学分析を行った。

2.3 凝固速度の調査

A. P. MOLCHANOV ら⁹⁾は [REM] 添加鋼の凝固速度が無添加鋼に比して 15~20% 上回ると報告している。また著者ら¹⁾も一次アーム・スペーシングが小さいことを見いだしたが, いずれも凝固速度が変化している可能性を示している。この現象は [REM] の凝固組織におよぼす影響を考える際に極めて重要である。このため

D~G 鋼の凝固速度を R. I により調査した。D~F 鋼は铸型添加 [REM] の一部を ¹⁴¹Ce に置換し, D 鋼は注入終了 60 min 後に, E, F 鋼は注入末期に添加した。G 鋼は [REM] の影響を防ぐために, ⁵⁹Fe を注入後所定時間ごとに添加した。これらの鋼塊は軸心を含め縦断し, オートラジオグラフにより凝固状況を調査した。

2.4 その他の調査

[REM] 添加鋼中の非金属介在物については, 既に詳細な報告がなされている^{2)3)6)~17)}。しかし本実験の A~C 鋼のように [REM] 添加方法が異なる場合には十分な検討がされていない。そこで A~C 鋼を中心に介在物形態の調査を光学顕微鏡, EPMA および電子線回折により調べた。とくに今回の実験においては, A~C 鋼および H 鋼を中心に凝固組織と介在物分布との関係を詳細に査した。

3. 実験結果

3.1 [REM] 添加鋼の凝固組織の特徴

供試鋼 A~C の S. P およびマクロ腐食結果を Photo. 1 に示した。低硫鋼のため S. P の写真には再現できなかったが, S. P 上での特徴は A 鋼の逆 V 偏析が低硫鋼にもかかわらず明りように存在するのに対し, B, C 鋼では周辺と同じ色調で判別できないことである。また B 鋼の鋼塊底部に群落状介在物の集積が認められる。他方マクロ腐食では, いずれの鋼塊も逆 V 偏析が明りように認められる。特に [REM] 添加鋼の場合は逆 V 偏析発生位置が軸心側に移動し, 長さが短く, かつ鋼塊中心部にいたるまで存在している。

鋼塊中央部のザクについては A, C, B 鋼の順序にて減少している。写真から Q. T. M を用いてザク面積率

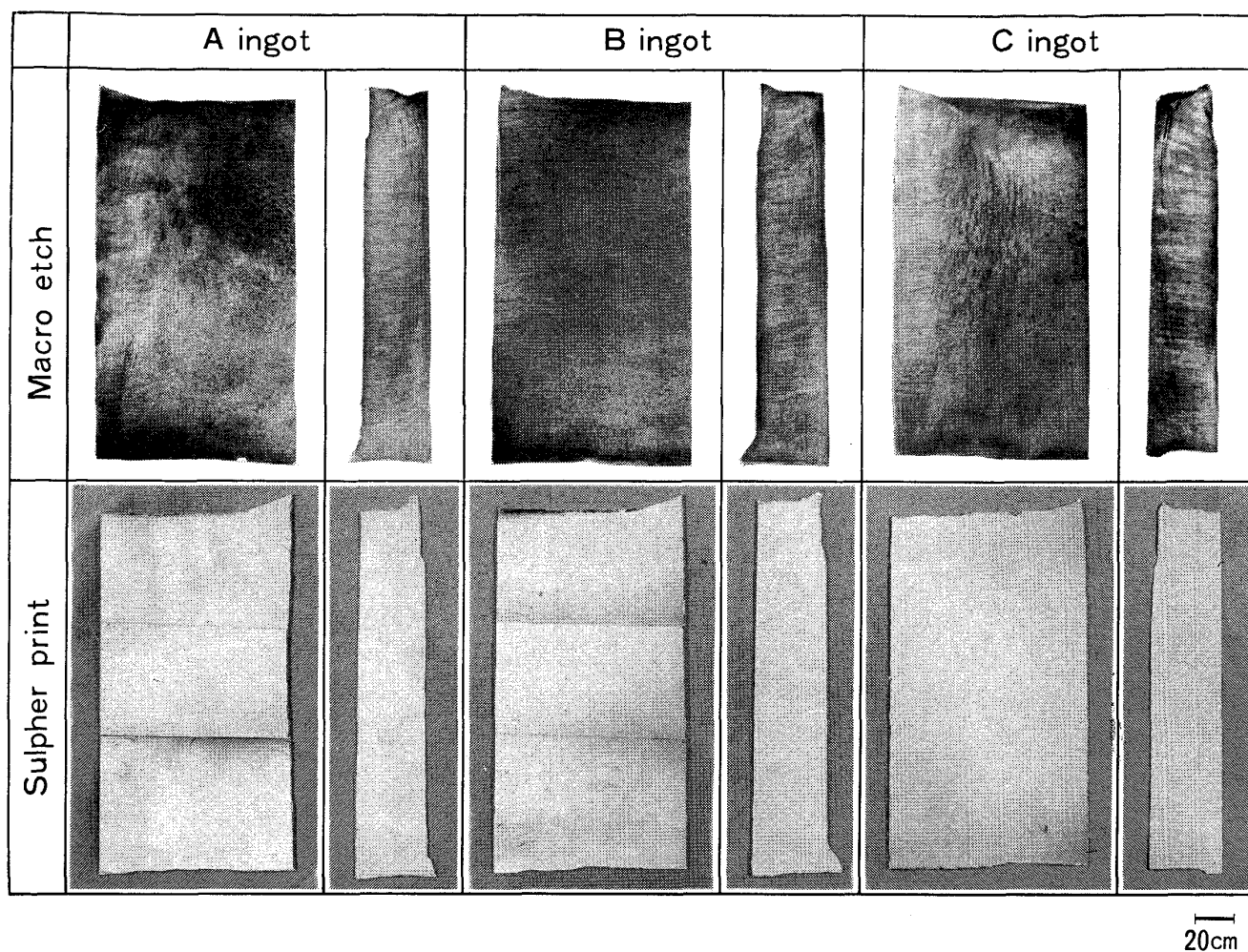


Photo. 1. The effect of [REM] addition on the macro-solidification structures of ingots.

を測定した結果、A鋼は 0.28%、C鋼は 0.06% と約 1/4 に減少し、B鋼はザクが認められなかった。この現象は [REM] が鋼塊凝固組織の緻密化に効果があることを示している。

他方連铸铸片では後述するように、等軸晶率の増大および中心偏析の軽減が認められた。

3.2 等軸晶率におよぼす[REM]添加の影響

マクロ腐食では等軸晶域が不明りようであるために、

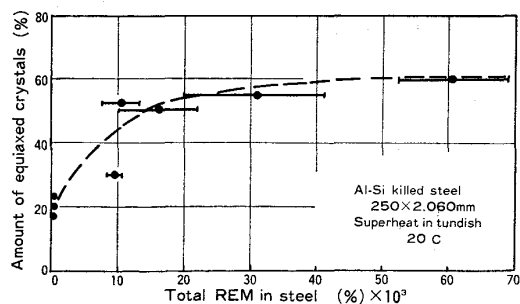


Fig. 1. Effect of REM addition on the formation of equiaxed crystals in continuously cast steel slabs.

デンドライト腐食を行い等軸晶率を評価した。Fig. 1 に連铸铸片の各代表位置の [T. REM] 含有量と等軸晶率との関係を示した。Table 1 に示した铸造条件では高々 20% の等軸晶率しか得られないのに対し、0.015% [T. REM] 以上では 50% 以上の等軸晶率が得られている。

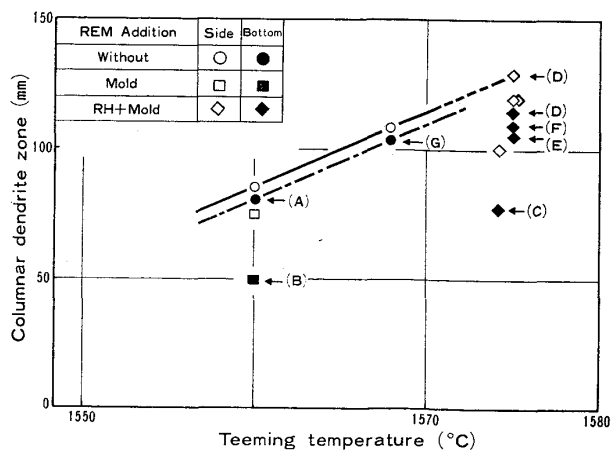


Fig. 2. Effects of teeming temperature and [REM] addition on columnar dendrite zone length. [ingot No. in ()]

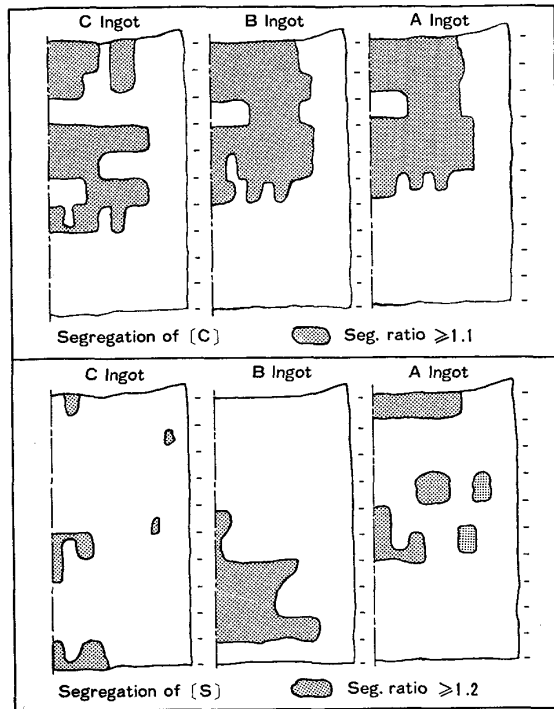


Fig. 3. Segregation area of carbon and sulphur of ingots
Seg. ratio=Analysis in ingot/Ladle analysis

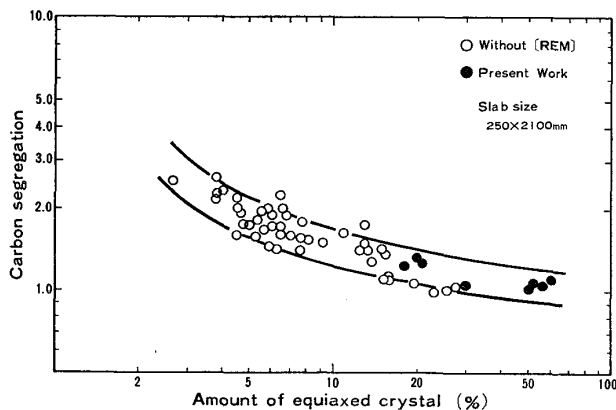


Fig. 4. Relationship between the amount of equiaxed crystal zone and carbon segregation for continuously cast slabs added REM.

他方鋼塊では、等軸晶率の代わりに柱状デンドライト長さにて表示し、Fig. 2 にその結果を示した。柱状デンドライト長さは注入温度に依存し、高温注入ほど柱状デンドライト長さが大となるが、[REM] 添加により鋼塊側壁部と底部柱状デンドライト長さが短くなり、特に底部柱状デンドライト長さに著しい影響を与えている。また [REM] 添加量の異なるほど、その影響が大である。

以上のことから鑄造方法にかかわらず、[REM] 添加が等軸晶の生成に効果が認められる結果を得た。

3.3 マクロ偏析におよぼす [REM] の影響

Fig. 3 に A~C 鋼の [C], [S] の偏析状況について

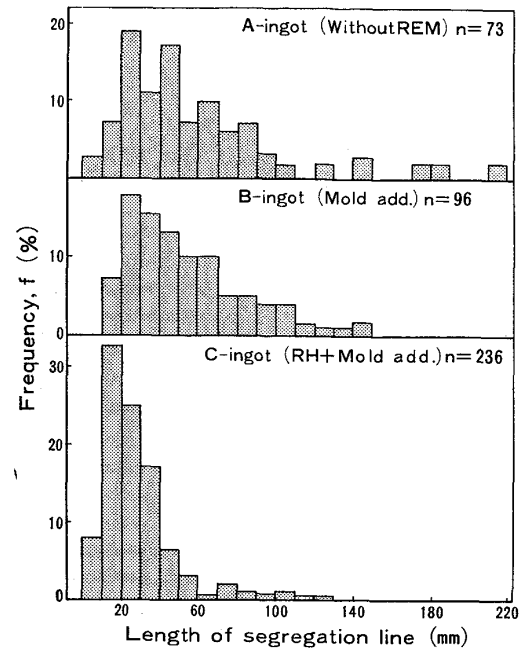


Fig. 5. The effect of [REM] addition on the length of "Λ"-segregation line.

Table 2. Segregation ratio in "Λ"-segregation with chemical analysis.

	Position	C	Si	Mn	P	S
D	Top*	1.06	0.94	0.98	1.02	1.13
	Bottom	1.12	1.02	1.01	1.28	1.29
E	Top	1.11	1.02	1.04	1.03	1.16
	Bottom	1.13	1.02	1.05	1.06	1.04
F	Top	1.12	1.02	1.08	1.42	1.43
	Bottom	1.10	1.01	1.05	1.11	1.19

* Negative segregation zone of "Λ"-segregation with sulphur print

示した。[C]の偏析については、A, B 鋼では大差なく、C 鋼はA, B 鋼より軽減されている。他方 [S] については明りような差が認められる。すなわち B 鋼は鋼塊底部の介在物集積部に [S] の正偏析が存在し、群落状介在物に硫化物系介在物が含まれていることを意味している。C 鋼はA, B 鋼に比べて局部的に偏析が認められるのみで均質になっている。

連铸鑄片の中心偏析については、同一設備における従来の結果と併せて Fig. 4 に示したが、[REM] 添加鑄片においては、すでに述べた等軸率の増大と相まって中心偏析率が低減している。

3.4 逆V偏析の形態におよぼす [REM] の影響

Fig. 5 に A~C 鋼の逆 V 偏析長さの変化を示した。[REM] 添加により、逆 V 偏析線長さが短く、かつ数が増大する傾向が見られる。一方偏析線内の溶質元素の濃

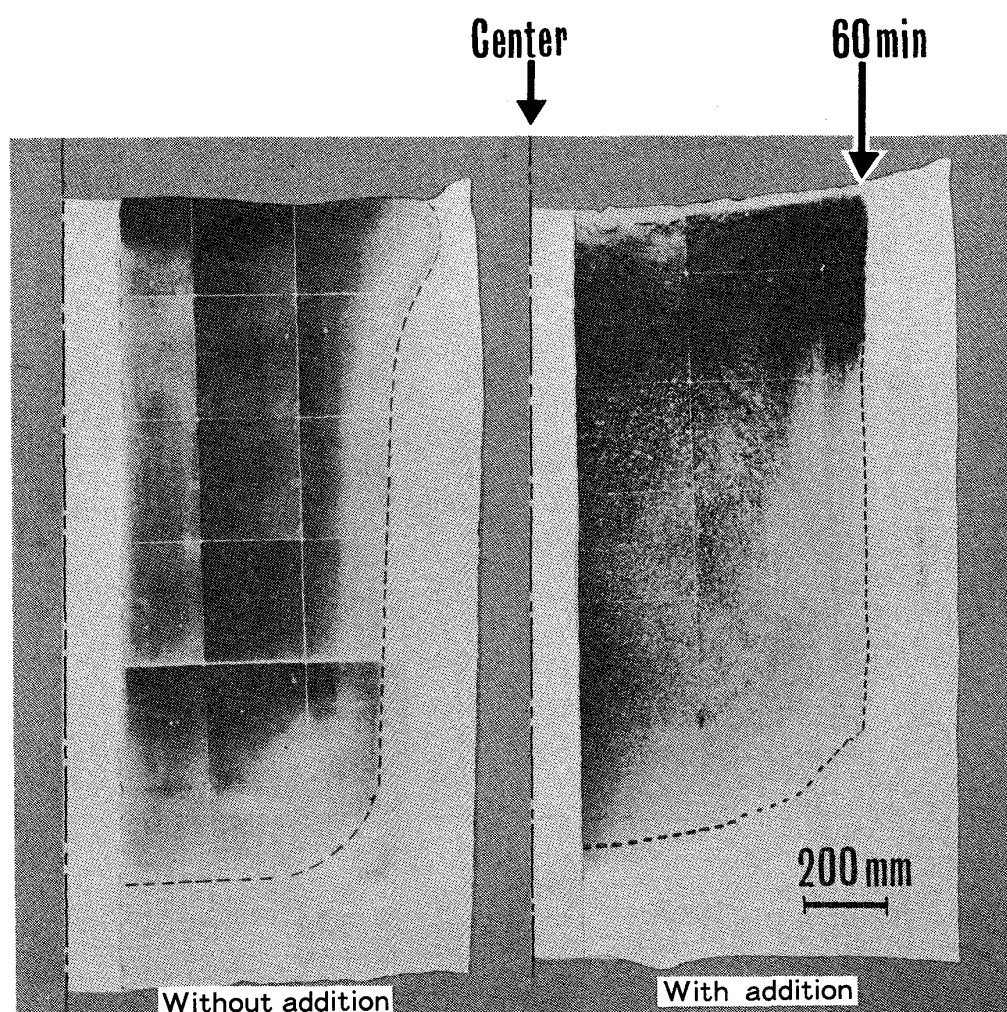


Photo. 2. Effect of REM addition on solidification process observed by autoradiography for steel ingots.

化度を偏析線周辺の溶質元素濃度を基準にして Table 2 に示した。いずれの元素も正偏析しているが、その濃化度は [REM] 添加量の大きなるほど低下する傾向が見られる。特に D 鋼の頭部は後述するように [REM] が濃化し、S、P では負偏析状に見えるが、[S] は正偏析を示し、石黒ら¹⁰⁾の結果と異なっている。

3.5 凝固速度におよぼす [REM] の影響

[REM] 添加鋼は前節で述べたごとく、等軸晶率の増大、マクロ偏析の軽減など、またデンドライト一次アーム・スペーシングの短縮、ミクロ偏析の軽減など¹⁾凝固速度に関連する現象が認められる。そこで [REM] の凝固速度におよぼす影響をオートラジオグラフにて調査した。

Photo. 2 にその一例を示した。G 鋼は同一鋼塊に ⁵⁹Fe を所定時間ごとに添加しており、注入後 60 min における凝固厚さを推定した。G 鋼の凝固速度は次式の実験式で示される。

$$D = 26.9\sqrt{t} - 0.6 \dots\dots\dots (1)$$

D : 凝固厚さ (mm) t : 時間 (min)

Fig. 6 に凝固厚さの経時変化を示した。[REM] 添加鋼側壁部の凝固厚さは G 鋼と同一線上に存在する。したがってマクロ凝固速度に関しては [REM] 添加の影響が認められない。しかし Photo. 3 および Fig. 6 から鋼塊底部の粘稠層厚さの成長時期が [REM] 添加鋼の方が早期であることがわかる。一般に粘稠層には等軸晶が残溶鋼と共存し、このために鋼塊底部からの柱状デンドライト成長が妨げられる。この結果は 3.2 節の現象と一致している。

以上の結果から、本実験範囲内の [REM] 添加量では、マクロ偏析速度におよぼす [REM] の影響は認められず、鋼塊底部粘稠層の生成時期を早める効果のみである。

他方、¹⁴¹Ce 添加鋼のオートラジオグラフは Photo. 3 に示したような特徴がある。[REM] の脱酸、脱硫能力

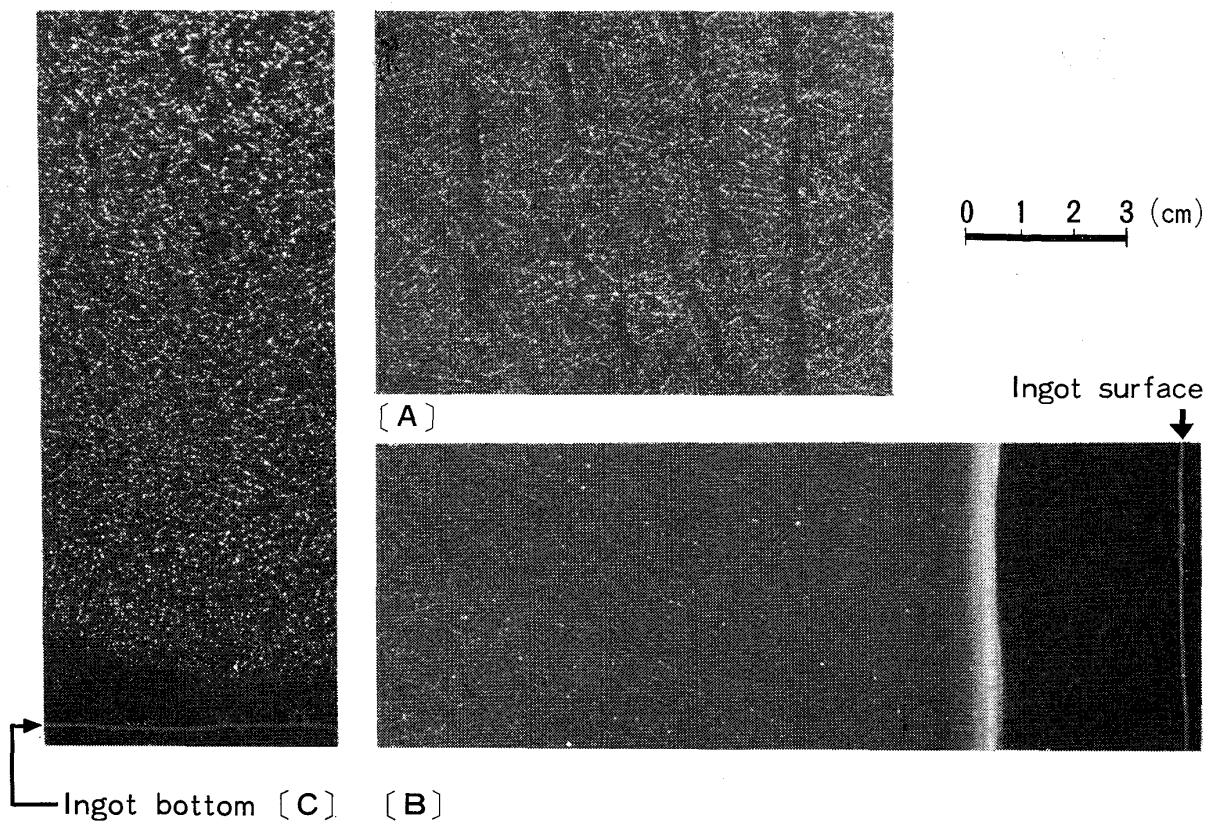


Photo. 3. Solidification structure shown with autoradiography of ^{141}Ce added to ingots.
 [A] V-segregation (dark vertical lines)
 [B] Columnar crystal zone
 [C] Equiaxed crystal zone of ingot bottom

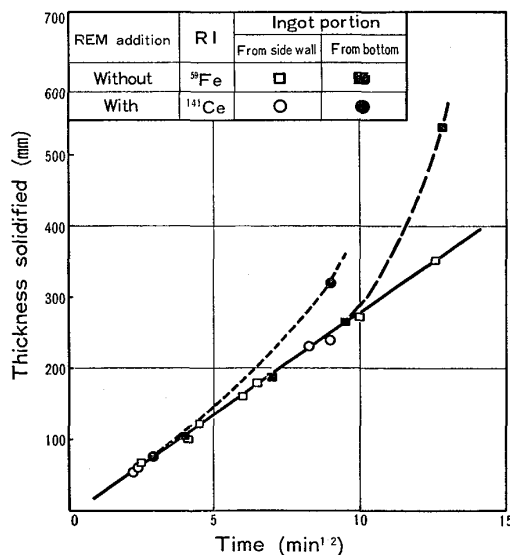


Fig. 6. Effect of REM addition on solidified thickness observed by autoradiography for steel ingots.

が大であること、Fe-Ce 二元状態図から Ce の平衡分配係数が小なることが推定されるために、ミクロ組織、介在物分布を直接知ることができる。いずれの写真も ^{141}Ce はスポットとして認められ、非金属介在物として

存在している。柱状 dendrait 域ではアーム内に連なるスポット状に ^{141}Ce が存在している。等軸晶部では、鋼塊底部側では小型の等軸 dendrait 幹内に、頭部側では比較的三次元的に大きく発達した dendrait 幹に ^{141}Ce のスポットが存在している。逆 V 偏析部では偏析線内は ^{141}Ce のスポットが周囲に比して少なく、偏析線を横切る dendrait も少なく、偏析線両端部とは大幅に異なっており、前節に述べた逆 V 偏析の形態を定性的に裏づけている。

3.6 鋼中の非金属介在物

[REM] 添加鋼の非金属介在物については、すでに詳細な研究が報告されている^{2)3)6)~17)}。本研究では [REM] 添加方法の差による介在物形態の差、小型介在物の凝固組織との関連を調べた。

鋼中の Al_2O_3 が [REM] により還元されることから、添加方法により介在物形態が変化する。鋼塊内の Al_2O_3 含有量を酸溶解法により分析した結果、B 鋼は A 鋼に比し、 Al_2O_3 含有量が低下しており、C 鋼では前者に比してさらに低い値を示した。Table 3 は A~C 鋼の介在物形態を調べた結果である。[REM] 無添加鋼はラ

Table 3. Effects of [REM] addition on the composition of inclusions.

Ingot No.	Method of [REM] addition	Elements detected with EPMA										Main composition of inclusions
		La	Ce	Pr	Nd	O	S	Mn	Fe	Al	Ca	
A	Without		—			○	○	○	—	○	○	(CaO) _x · (Al ₂ O ₃) _y MnS
B	Mold		○			○	○	○	—	△	△	(RE) _x O _y · (RE) _x S _y · Al-Ca-Mn, (RE) _x S _y , (RE) _x O _y · MnS, (RE) _x Al _y O _z , (CaO) _x (Al ₂ O ₃) _y
C	RH+ Mold		○			○	○	—	—	—	—	(RE) _x S _y · (RE) _x S _y O _z , (RE) _x S _y

○ : high, △ : low

イムアルミネート系酸化物および MnS 系硫化物のみである。これに対し、[REM] 添加鋼では添加の方法の差により、存在形態が異なり、鋳型添加鋼では、[REM] 系介在物中に Al₂O₃ もしくは CaO が固溶、あるいは複合介在物として存在する。他方 [RH+鋳型] 添加鋼では介在物形態として、(RE)S および (RE)₂O₃ · (RE)S 系のみであつた。この結果は [REM] 添加を行う場合、鋼中の Al₂O₃ 系介在物を [REM] により十分還元するとともに生成介在物の分離浮上を行わせ、低 Al₂O₃ 含有量および低酸素含有量にした後にさらに [REM] 添加を行うことが最も有効な添加方法であることを示すものである。Fig. 7 に等軸晶域におけるマイクロ組織と介在物形態および介在物の大きさとの関係を示した。MnS 系介在物はいずれもデンドライト樹間に存在するのに対し、[REM] 系介在物および Al₂O₃ 系介在物はデンドライト幹あるいは幹と樹間にまたがって存在し、後者は大型介在物の場合に多い。この現象は Photo. 4 の結果と一致しており、柱状デンドライト域も同じ現象を示し

ている。これは [REM] 添加鋼の凝固組織変化を考える上で重要な現象である。

4. 考 察

マクロ凝固組織におよぼす [REM] の影響として、1) 等軸晶量の増大、2) 逆 V 偏析、中心偏析等のマクロ偏析の軽減、などが判明した。これらの現象をミクロ凝固組織との関連のもとに以下に考察する。

4.1 マクロ偏析におよぼす [REM] の影響

すでに前報にて述べたように [REM] 添加鋼のミクロ凝固組織の特徴として、デンドライト組織が緻密で、かつ三次的によく発達し、樹間の溶質濃化度の小さいことが明らかとなつたり。この現象は当然マクロ偏析、とくに逆 V 偏析を考える上で重要である。

鋼塊のマクロ偏析生成に関して FLEMINGS ら¹⁸⁾ は次の基本式を提出している。すなわち 固-液共存域の微小体積のマス・バランスより

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = - \left(\frac{1-k_0}{1-\beta} \right) \cdot \frac{C_L}{g_L} \cdot \frac{\partial g_L}{\partial t} - \mathbf{V} \cdot \mathbf{V} C_L \dots\dots (2)$$

ここで、 C_L は液相中の溶質濃度、 g_L は液相分率、 $\mathbf{V}$ は流れベクトル、 k_0 は平衡分配係数、 β は凝固体積収縮率。

等温線が鋳型に平行で、かつ鋳型に垂直な方向へのみ移動し、デンドライト樹間流動はこの等温線に垂直な成分のみが存在すると仮定した場合、(2) 式は次式に書き改められる。

$$\frac{\partial g_L}{\partial C_L} = - \left(\frac{1-\beta}{1-k_0} \right) \left(1 - \frac{v_x}{f} \right) \frac{g_L}{C_L} \dots\dots (3)$$

ここで、 v_x は樹間流速、 f は凝固速度である。(3) 式において

$$v_x/f = -(\beta/1-\beta) \dots\dots (4)$$

のとき、(3) 式は SCHEIL の式¹⁹⁾、すなわち

$$C_L = C_0 g_L^{k_0-1} \dots\dots (5)$$

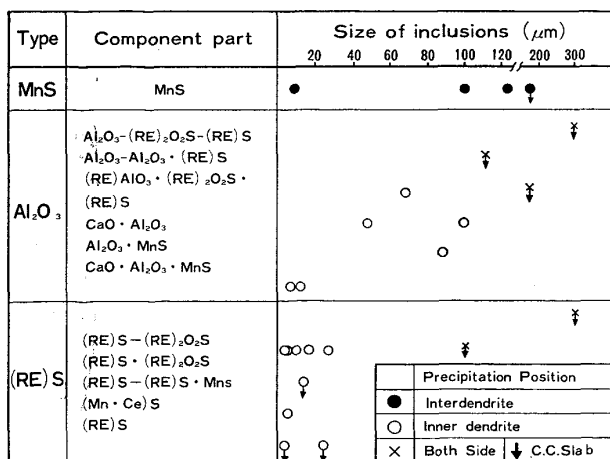


Fig. 7. The types, sizes and precipitation position of inclusions in dendrite structure.

となり、マクロ偏析は生成しないことになる。いいかえると、 v_x/f が(4)式の右辺を上回る時、マクロ偏析が生成し、その程度は v_x/f に依存することになる。

鈴木ら²⁰⁾は逆V偏析生成条件を実験室的に検討し、凝固速度と冷却速度の積が一定値以下の時に逆V偏析の生成することを報告しているが、これは(4)式の凝固速度 f に関しては定性的に一致する。しかしながら、実用鋼塊凝固時においては凝固速度のコントロールはむずかしく、事実上逆V偏析は樹間流動 v_x により支配されることになる。樹間流動の大きさは、すでに著者らが述べたように、バルク流れの強さとデンドライト形状により決まる²¹⁾。バルク流れについては、自然対流、溶質濃化による重力対流、凝固収縮流れ、およびバルジングなどによる外力流れなどが挙げられるが、ここでは溶質対流が重要となり、[REM] 添加による[S]の固定効果のために溶質対流は抑制されると推定される。またデンドライト形状、とくに一次アーム・スペーシングが小さくなる効果は、流れの樹間内浸透深さに影響し、Fig. 8 に示す結果からも推定されるように、固-液共存相域の長さ L が一定でも、一次アーム・スペーシングが 8 mm と 1 mm とでは完全混合を受ける固相率が 0.7 から 0.2 へ極端に小さくなる。

以上の検討結果から、[REM] 添加を行つた場合、アーム・スペーシングの縮小と溶質対流の減少により、樹間流動が弱くなり、逆V偏析の生成が抑制され、その形態分布が改善されたものと考えられる。これは鈴木²²⁾らが Mo や Si の添加により逆V偏析をコントロールした結果と同一効果と考えられる。

4.2 等軸晶生成機構

第三元素添加による等軸晶生成機構については、以下の三つの考え方が有力である。

- 1) 組成的過冷の増大²³⁾
- 2) 不均質核生成の促進
- 3) デンドライト枝の溶断分離²⁴⁾

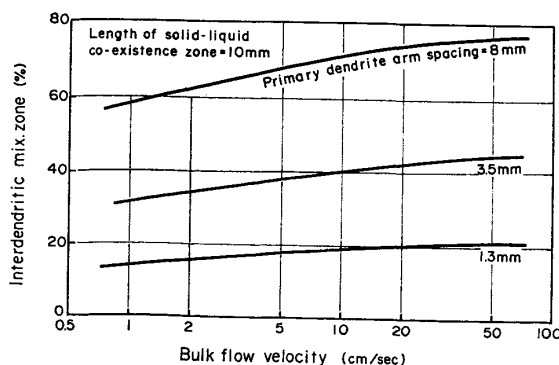


Fig. 9. Interdendritic mixing zone.

[REM] 添加鋼の等軸晶増大に関しては、添加量がきわめて少量であること、鋼の融点を降下させる[S]を固定すること、さらにデンドライト枝が粗大するよりも緻密化する方向に向かうことなどから、上記1), 3)は考え難く、現時点では (RE)₂O₃ や (RE)S などの不均質核生成能が大なることから²⁵⁾、不均質核生成による等軸晶生成の可能性が大きいと考えられる。そこで本研究に用いた供試鋼の凝固諸条件に基づき、不均質核生成の可能性を検討してみる。

固-液界面形状はデンドライト状であり、拡散境界厚 δ は場所により異なるが、平均 δ 値を用いることにより、平滑界面近似の解析が可能となる。この場合の固-液界面近傍液側の溶質元素濃度分布は次式で示される。

$$C_L = C_S \{ (1/k_0 - 1) \exp(-f_x/D) + 1 \} \dots\dots (6)$$

ここで、 C_S は固相溶質濃度、 D は拡散係数、 x は固-液界面からの距離。

この(6)式から Fe- x 二元系における平衡液相線温度 T_E が求まる。

$$T_E = T_0 - mC_S \{ (1/k_0 - 1) \exp(-f_x/D) + 1 \} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 m は液相線勾配、 T_0 は純鉄の凝固温度。

他方、実温度分布 T_W は界面温度勾配を G_L とすると次式で与えられる。

$$T_W = T_0 - mC_S/k_0 + G_L \cdot x \dots\dots\dots (8)$$

ここで見掛けの境界層厚みを δ とし、固-液共存温度範囲を θ とすれば次の近似が成立する。

$$G_L = \theta / \delta \dots\dots\dots (9)$$

$$\theta = [T_E]_{x=\delta} - [T_E]_{x=0} = mC_S(1/k_0 - 1/k_e) \dots\dots\dots (10)$$

(6)~(10) 式を用いて、固-液界面前方の過冷 ΔT が求まる。

$$\Delta T = T_W - T_E = mC_S/k_0 - mC_S(1/k_0 - 1/k_e)x/\delta - mC_S \{ (1/k_0 - 1) \exp(-f_x/D) + 1 \} \dots\dots\dots (11)$$

また、(11) 式から固-液界面前方の最大過冷度 $\Delta T_{\max}$ が $(\partial \Delta T / \partial x) = 0$ なる条件から求まる。

なお、注入溶鋼の過熱度 ΔT_H の影響を考慮するに際して、ここでは凝固殻の発達とともに過熱度が放物線的に減衰するとして次式で補正し、(11)式に次式を加算する。

$$\Delta T_H(x) = \Delta T_H \{ 1 - (d/d_0)^2 \} \cdot v / \delta \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 d_0 は鋼塊 1/2 厚または連铸片 1/2 厚、 d は凝固厚。

連铸片の固相内容質元素の連続分析および鋼塊の固相、液相中溶質元素の経時変化²⁶⁾から上式中の δ 、 k_e が求まる。なお多成分系の計算に際しては、その濃度が微

Table 4. Diffusion coefficient D , equilibrium distribution coefficient k_0 , and slope of the liquidus m .

Element	k_0	$D(\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$	$m(^{\circ}\text{C}/\%)$
C	0.20 ²⁷⁾	5.0 ²⁸⁾	73 ³⁰⁾
P	0.13 ²⁸⁾	4.7 ²⁹⁾	28 ³⁰⁾
S	0.05 ²⁸⁾	4.0 ²⁹⁾	30 ³⁰⁾

小であることを考慮し(11)式を各元素別に単純加算して求めた。

[REM] 添加の影響についてはE鋼のサンプリング結果から液相中の[S]濃化が認められなかつたことから, [S]が[REM]により固定されるとして求めた。Table 4に使用した物性値を示した。Fig. 9~10 に鋼塊および連铸片の最大過冷度の計算結果を示した。各種酸化物および硫化物の臨界過冷度(ΔT_{crit})の実測値と推定値を用いて²⁵⁾, [REM] 無添加鋼の核生成触媒物質が Al_2O_3 , 添加鋼では $(\text{RE})_2\text{O}_3$, または $(\text{RE})\text{S}$ と仮定し, 不均質核生成指数を $\Delta T_{\text{max}}/\Delta T_{\text{crit}}$ にて表示した結果をTable 5に示した。[REM] 添加鋼では全凝固期間において不均質核生成が可能であるのに対し, 無添加鋼では凝固初期および末期のみ不均質核生成が可能であることがわかる。

以上のことから, [REM] 添加による等軸晶生成機構として, 固-液界面近傍の組成過冷領域における不均質核生成の可能性がきわめて大きいことが推定される。このことは既報¹⁾に述べた一次デンドライトアーム・スパーシングの縮小効果をも同時に説明しうるものであり, 不均質核生成現象が新たなデンドライトアームを増殖させるとともに, その一部が等軸晶核を生成せしめ, 等軸晶帯増大に寄与するものと考えられる。

Table 5. A change of index of heterogeneous nucleation with REM addition.

	REM addition	Distance from surface (mm)	Max. super cooling ($^{\circ}\text{C}$)	Index of nucl. ($\Delta T_{\text{max}}/\Delta T_{\text{crit}}$)	Amount of equiaxed zone(vol %)
Ingot	No	20	15.8	1.14	32~38
		100	13.2	0.95	
		300	10.2	0.73	
	Yes	20	14.1	4.70	45~55
		100	10.3	3.43	
		300	8.5	2.83	
C. C.	No	10	16.2	1.17	15~22
		40	9.8	0.71	
		80	9.7	0.70	
	Yes	10	10.4	3.47	30~60
		40	4.8	1.60	
		80	4.8	1.60	

ΔT_{crit} , Al_2O_3 13.9 $^{\circ}\text{C}$, RE_2O_3 3 $^{\circ}\text{C}$

Superheat of molten steel : 10~20 $^{\circ}\text{C}$

5. 結 言

[REM] 添加を行つた連铸铸片および鋼塊のマクロ凝固組織を調査し, 種々の特徴が認められた。すなわち,

1) マクロ凝固組織: マクロ偏析の軽減, 等軸晶量の増大, およびザクが減少する。

2) 逆V偏析: 逆V偏析の生成位置が軸心側に移動し, 偏析線長さの減少, 偏析線内の溶質濃化度の低下な

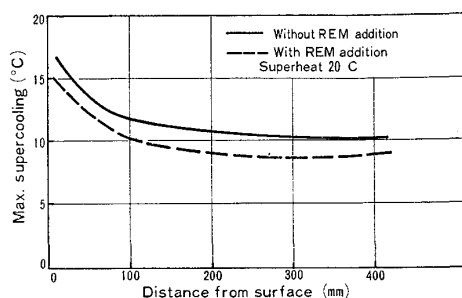


Fig. 9. Theoretical estimation of max. supercooling in conventional ingot.

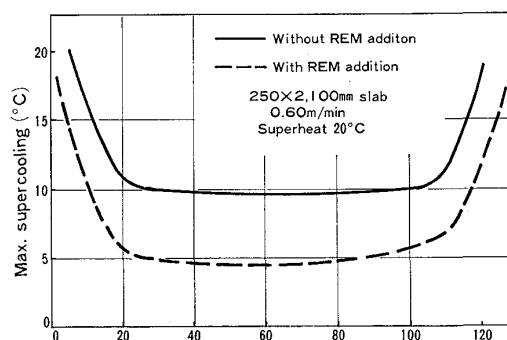


Fig. 10. Theoretical estimation of max. supercooling in c.c. slab.

どが生じる。

3) 凝固速度: オートラジオグラフでは, マクロ凝固速度に変化は認められない。しかし鋼塊底部粘稠層の生成時期が早くなる。

4) 非金属介在物: [REM] 系介在物は主にデンドライト幹に補足されている。介在物組成は [REM] 添加方法によつて異なる。

などの現象を把握した。

マクロ凝固組織の変化は, ミクロ凝固組織と同様 [REM] 添加により生成する非金属介在物が核生成触媒物質として極めて有効に作用した結果であると推定された。

文 献

- 1) 塗 嘉夫, 大橋徹郎, 北村 修, 広本 健: 鉄と鋼, 66(1980) 6, p.
- 2) B. M. TAGEEV and Yu. D. SMIROV: Stal' 17 (1957), p. 823
- 3) 成田貴一, 宮本 醇, 高橋栄治: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 2011
- 4) S. L. CHISTAKOV, E. D. MOKHIR, and S. K. FILATOV: Stal in Eng., (1966) 11, p. 925
- 5) P. I. KRIVETS, V. S. BASIK, A. P. POLYAKOVA, and V. N. PEVEKA: Metal Sci. and Heat Treat., (1968), p. 975
- 6) J. H. LITTLE and W. J. HENDERSON: I. S. I. Proc. on Effect of 2nd Phase Particles on Mechanical Properties of Steel, (1971), p. 182
- 7) L. LYCKX, J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKI: Met. Trans., 1 (1970), p. 3341
- 8) 佐々木: 学振第 19 委 9862, 凝固 181, (1975)
- 9) A. P. MOLCHANOV and B. A. KUDORIN: 鋼の連続鑄造法, 第 3 部 (1975), p. 13 [日ソ通信社]
- 10) 石黒守幸, 伊藤雅治, 大須賀立美: 鉄と鋼, 62 (1976) 7, p. 827
- 11) 石原弘章, 橋尾守規, 丸川雄浄, 白石博章: 同上 62 (1976) 13, p. 1641
- 12) 桜谷敏和, 江見俊彦, 垣生泰弘, 江島彬夫: 同上 62 (1976) 13, p. 1653
- 13) 拝田 治, 江見俊彦, 三本木貢治, 白石利明, 藤原昭敏: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1538
- 14) 拝田 治, 松野淳一, 江見俊彦, 今井卓雄, 内藤雅夫, 江本寛治, 関根稔弘: 同上, 65 (1979), p. A21
- 15) 成田貴一, 富田昭津, 牧野武久, 松本 洋, 八木直臣: 同上 (1979), p. A25
- 16) 梅田洋一, 池田隆果, 川井俊彦, 杉沢精一: 同上 (1979), p. A29
- 17) W. G. WILSON and R. G. WELLS: Met. Prog., 104 (1973) 7, p. 75
- 18) M. C. FLEMINGS and G. E. NEREO: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1449
- 19) E. SCHEIL: Metallforschung, 2 (1947), p. 69
- 20) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1971), p. 53
- 21) 大橋徹郎, 藤井博務, 浅野鋼一: 同上, 63 (1977) 11, S641
- 22) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 65 (1979) 10, p. 1571
- 23) W. C. WINEGARD and B. CHALMERS: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), p. 1214
- 24) K. A. JACSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN, and T. P. SEWARD: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 149
- 25) 大橋徹郎, 広本 健, 藤井博務, 塗 嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, 62 (1976) 6, p. 614
- 26) 熊井 治, 浅野鋼一, 大橋徹郎, 野村悦夫, 藤井博務: 同上, 60 (1974) 6, p. 894
- 27) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, 2 (1962), p. 99 [John Wiley & Sons]
- 28) A. HAYS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 135 (1938), p. 85
- 29) 前川静称, 中川義隆: 日本金属学会講演, (1955), 4 月, 10 月
- 30) J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Steelmaking Committee, Iron and Steel Division, AIME, Basic Open Hearth Steelmaking, The American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, (1951), p. 632