HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鋼の結晶生成過程における溶質濃化液相の挙動に関する研究
Author(s)	高橋, 忠義; 工藤, 昌行; 吉年, 慶一
Citation	北海道大學工學部研究報告, 90, 37-45
Issue Date	1978-11-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41513
Type	departmental bulletin paper
File Information	90_37-46.pdf



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第90号（昭和53年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No 90 (1978)

鋼の結晶生成過程における溶質濃化液相の挙動に関する研究

高橋忠義* 工藤昌行* 吉年慶一*

（昭和53年6月30日受理）

A Study on the Behaviour of Solute-rich Liquid in the Crystal Growth of Steel Ingots

Tadayoshi TAKAHASHI, Masayuki KUDOU and Keiichi YODOSHI

(Received June 30, 1978)

Abstract

It is necessary to know the behaviour of the liquid in the solid-liquid coexisting zone on the solidification in steel ingot, in order to understand the macrosegregation such as the inverse *V*-segregation, the healing of the hot-tearing during solidification etc.

In this study, an artificial spacing is made in the solid-liquid coexisting zone and the liquid is allowed to flow into it. This was done in such a way that the fluidity of the solute-rich liquid flowing into the spacing and the morphologies of crystals and non-metallic inclusions formed in the liquid which filled the spacing may be examined at various temperatures. The mechanism of crystal refinement in the liquid of the spacing is also considered.

1. 緒　　言

鋼塊の凝固過程において，デンドライト状結晶間隙に存在する溶質濃化液相の流動性およびその液相がある領域に集合して新たな環境をつくったときの結晶生成挙動は，逆V偏析等のマクロ偏析および凝固割れの回復機構などを理解する基本となる。凝固過程での溶質濃化液相の挙動は従来，主として冷却曲線と凝固後の溶質分布状態より推量していた。

本研究はデンドライト状結晶（一次結晶と呼ぶ）と液体とが共存する層内に人工的に一定の大きさの空隙をつくり，そこにデンドライト状結晶間隙の溶質濃化液相を流入させ一次結晶と共存する液相の流動性を固相率との関係で求め，さらには空隙に流入した液相での非金属介在物の発生状態と結晶生成現象（二次結晶と呼ぶ）を把握しようとするものである。

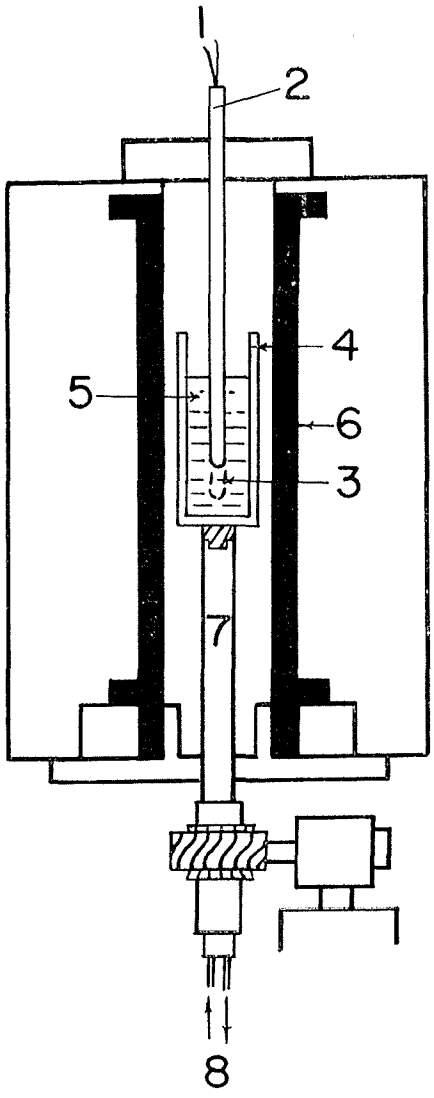
2. 実 験 方 法

溶解-凝固はタンマン炉内に設置した内径 53 mm，外径 63mm，高さ 160 mm のアルミナルツボを用い，測温は外径 8 mm，内径 5 mm のアルミナ保護管で保護した Pt･5% Rh-Pt･20% Rh

Table 1 Compositions used for the experiment

C	Si	Mn	P	S
0.65	0.30	0.58	0.012	0.015

* 金属工学科　第三講座



1. Thermocouple
2. Alumina protective tube
3. Artificial spacing
4. Alumina crucible
5. Solid-liquid coexisting zone
6. Graphite
7. Holder
8. Water flowing in holder

Fig. 1 Experimental apparatus with Tammann furnace

熱電対で行なった。

液体と固体とが共存している領域で人工的に空隙を形成させる方法として，あらかじめ挿入しているアルミナ保護管を所定の固相率となる温度で 1 cm 上方に引き上げることによって直径 8 mm，高さ 10 mm の空隙を形成した。その空隙にはデンドライト間隙内の溶質濃化液相が圧力差によって流入して空隙に新たな液相領域をつくる。これを二次液相領域と呼称する。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。また用いた組成を Table 1 に示す。

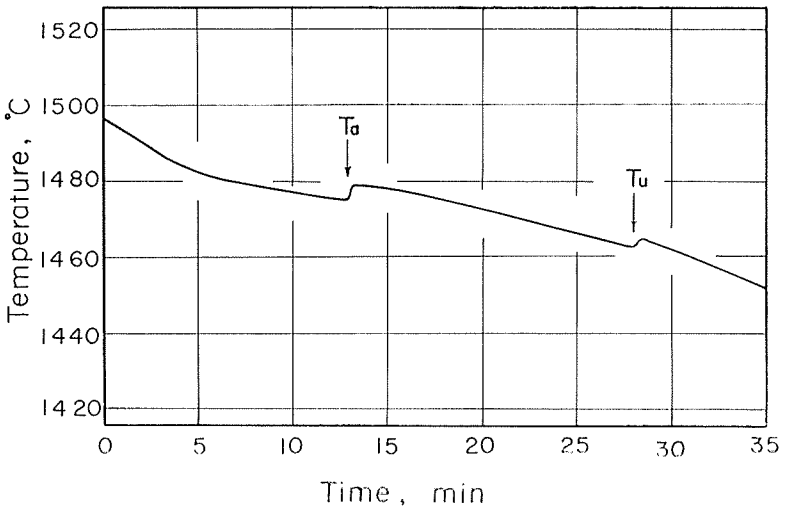
実験手順としては約 1.5 kg の炭素鋼を溶解し，成分調整後最高温度 1,550°C から 2.8°C/min. の冷却速度で冷却し，液相線-固相線温度範囲内の種々の固相率でアルミナ保護管を引き上げ，溶質濃化液相を空隙内に流入させ，その後炉冷した。凝固終了後，試料を縦断面で切断し，マクロ組織観察，非金属介在物の形態観察および二次液相濃度の化学分析等を行なった。また単位長さ当りの一次および二次の主軸の生成数も測定した。

さらに溶質濃度の増加によるデンドライト状結晶の生成数への影響を検討するために，C，Si，Mn を Table 1 と同じ組成にし，P，S をそれに等濃度量添加し，得られた鋼塊の一次結晶の単位長さ当りの生成数の測定も行なった。

3. 実験結果

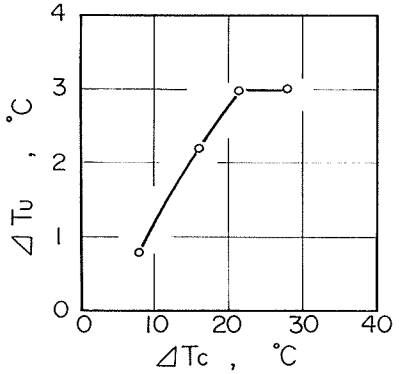
3.1 二次液相の温度変化

空隙の上端にセットした熱電対の冷却曲線の一例を Fig. 2 に示す。一次結晶の凝固開始温度（T_a）から冷却速度 1.2°C/min. で 12.6°C まで降下した温度（T_u）でアルミナ管を引き上げて空隙を形成させ，そのまま冷却したものである。この冷却曲線において T_a と T_u に温度の変化が認められる。T_a は約 4°C の過冷をともなったときの一次結晶生成時の変化を示すものであり，T_u での変動は空隙に流入した液相の挙動を示すものであり，再熱現象はその液相の結晶



T_a: Crystallization temperature of primary crystal
T_u: Temperature to form the spacing
ΔT_c: Difference between the equilibrium liquidus temperature and the temperature to form the spacing

Fig. 2 Cooling curve at the upper end of an artificial spacing (ΔT_c=16.6°C)



ΔT_u: Difference in temperature of the beginning and maximum of the recalescence when the solute-rich liquid which has filled the spacing crystallizes

Fig. 3 Relation between the ΔT_c and ΔT_u

化に対応するものであろう。この再熱温度を ΔT_u とし，一次結晶の平衡凝固開始温度から空隙形成温度までの温度差を ΔT_c として，Fig. 3 に ΔT_c と ΔT_u との関係を示す。ΔT_c の増加とともに ΔT_u も大きくなり，ΔT_c が 20°C 以上では ΔT_u は約 3°C で一定値となる。この傾向は二次液相領域の結晶生成に ΔT_c が直接的に関与していることを示すものであり，ΔT_c の増加は結果として二次液相領域の液体の過冷を増加させているように見られる。飽和値傾向を示すのは ΔT_c の増加とともに濃化液の流動が困難になり充填時間を要するため，二次結晶の生成量と生成時間が一定とはならないためであると考えられる。ΔT_c 45.7°C では空隙内に一次結晶間の液は流入し得ず，同時に温度変化も見られない。

3.2 二次結晶組織

Photo. 1 は ΔT_c=27.7°C の場合の二次結晶生成領域と一次結晶生成領域の凝固組織を示している。一次のデンドライト状結晶は粗い網目状を形成している結晶形態であるのに対して，写真中央部の空隙部に見られるデンドライトの多くは一次結晶より微細であり，独立的に存在している。

一次結晶生成領域と二次結晶生成領域における単位長さ当りのデンドライト数と ΔT_c との関係を Fig. 4 に示す。ΔT_c に対して一次デンドライト数は一定で変化しないが，二次デンドライト数は ΔT_c の増加とともに増加している。

一般に生成する結晶が微細化する要因は結晶生成時における過冷度と，同一合金系での溶質濃度の増加とが考えられる。Fig. 3 における ΔT_c の増加が ΔT_u の増加をもたらし，かつ二次結晶が一次結晶より微細化したことには，上記の両者の要因が関与するが，それについては後節で検討する。

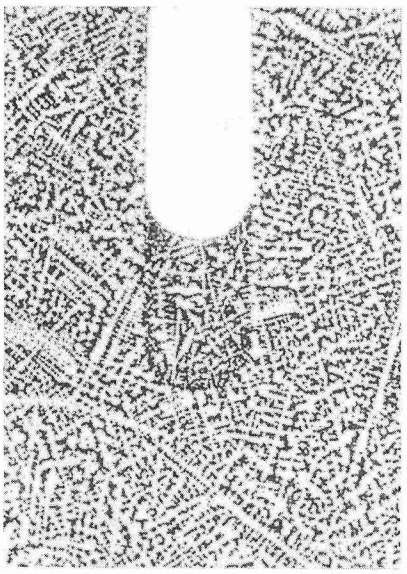


Photo. 1 *Solidification structure in the zones of the primary and secondary crystallization at ΔT_c of 27.7°C*

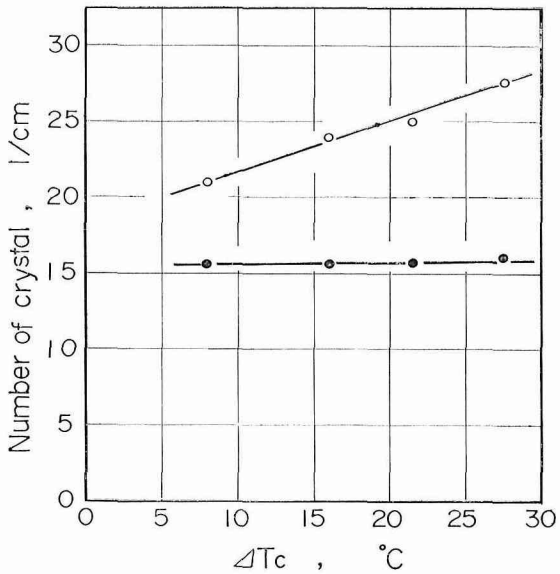


Fig. 4 *Numbers of primary and secondary crystals per unit length at various values of ΔT_c*

3.3 空隙形成温度と二次液相の溶質濃度

二次液相の平均溶質濃度 C_{II} を化学分析によって求め，一次液相の平均濃度 C_0 との比を空

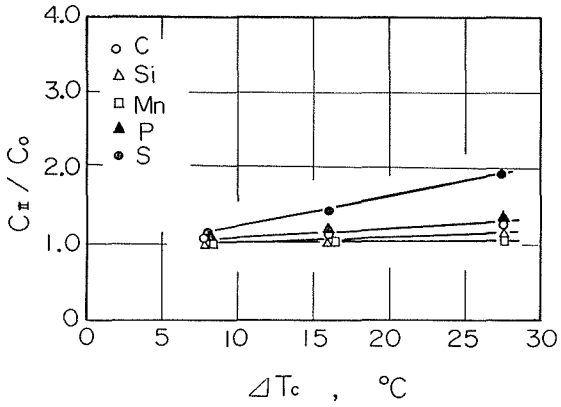


Fig. 5 Relation between the ratio of the solute concentration of the secondary liquid to the initial solute concentration, C_{II}/C_0, and ΔT_c

隙形成温度との関係で示したのが Fig. 5 である。一般に結晶生成量が増加すると，それと共存する液相溶質濃度は増加するので，空隙に流入する液相の溶質濃度も一次結晶の生成量の増加とともに増加することになる。そのことが ΔT_c と C_{II}/C_0 との関係に示されている。また平衡分配係数の小さい溶質成分ほど ΔT_c の増加とともにその濃化割合は大きくなっている。

さらには二次液相領域に存在する結晶の晶出濃度は二次液相溶質濃度をもととした平衡分配の溶質濃度とほぼ一致している。このことは二次液相領域に存在する結晶はその二次領域で新たな核生成したものと見られる。

3.4 非金属介在物の生成

一次結晶生成領域における硫化物系の非金属介在物は角状の比較的大きなものが存在している。

一方，二次結晶生成領域における硫化物系介在物は空隙形成温度（ΔT_c）によってその形態や数は変化している。すなわち，一次晶の固相率の低い場合には硫化物の形は棒状および角状で一次晶領域のそれと大差はないが，いくぶんその数を増している。一次晶の固相率が増加すると硫化物の形状は小型の不定形なものとなり，さらにその数も多くなっている。

本実験手法を用いると二次液相領域を形成する液相は一次領域のデンドライト状結晶の網目の濾過作用を受けるものであるから，特に一次晶の固相率の高い段階では外来性非金属介在物は少なく，主として二次液相の凝固過程で生成する非金属介在物を把握することが期待されるものと考えている。

4. 考　　察

4.1 一次結晶間の溶質濃化液相の流動限界固相率

一次晶間の溶質濃化液相がどの程度の固相率まで流動するかを空隙への流入状態から判定した。そのときの固相率は Fe-C 二元系における液相線温度からの降下温度をもととして，溶質拡散性を考慮した式[1]から求めた。炭素の平衡分配係数を 0.37[2] とした。固液共存層を通過する冷却速度約 1.1°C/min. での固相率と降下温度との関係を Fig. 6 に示す。図中の白丸は空隙が一次晶間に存在した溶質濃化液相で完全に満たされた場合であり，黒丸は満たし得なかった場合である。ただし 20% 以下の固相率ではデンドライト状結晶の網目の生成が不十分であるので，空隙の生成領域は明瞭ではない。

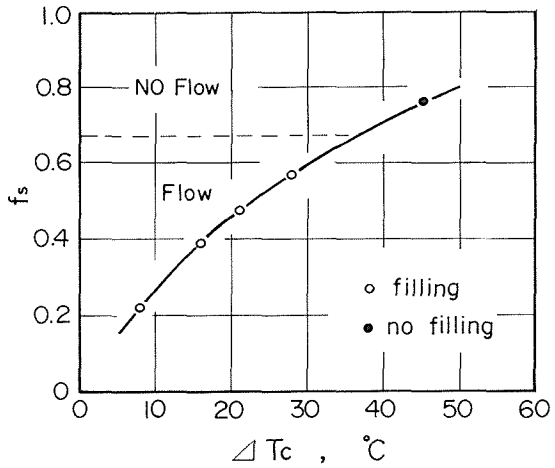


Fig. 6 Limiting fraction of solid, above which the interdendritic liquid can not flow into the spacing, on the basis of ΔT_c. The dashed line shows the limiting fraction of solid of 0.67

デンドライト間液相の流動性はデンドライトの発達形態に影響されることが予想されるが，一次晶が分岐柱状晶である本実験結果では固相率57%から76%の間に液相の流動できなくなる限界があり，この両者の中間値である67%は固体と液体とが共存する凝固遷移層をデンドライトの発達形態より分類した p と q 層の境界の固相率[3]と一致することは興味ある事実である。

4.2 二次デンドライト生成数におよぼす溶質濃度の影響

デンドライト主軸間隔は一定冷却速度では溶質濃度に依存して変化することが知られている[4,5]。本実験でも二次領域の液相濃度は一次領域の液相濃度より高いことから，濃度増加によるデンドライト生成数の増加の可能性が考えられる。二次領域の液相濃度は二次領域形成温度の低下とともに増加し，Fig. 5 において固相率57%では初期濃度にくらべて C：1.30倍，Si：1.12

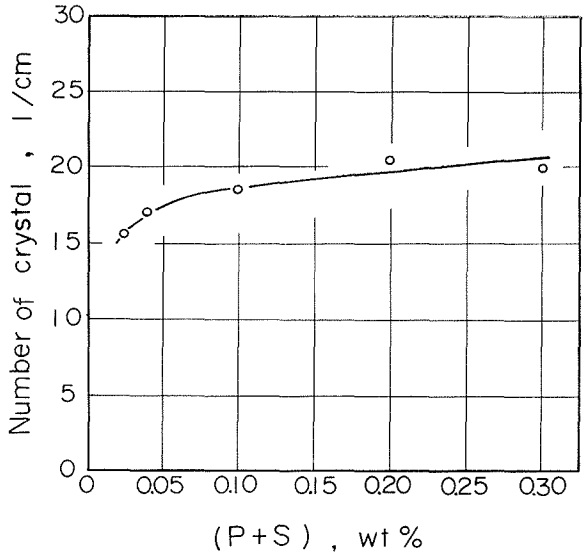


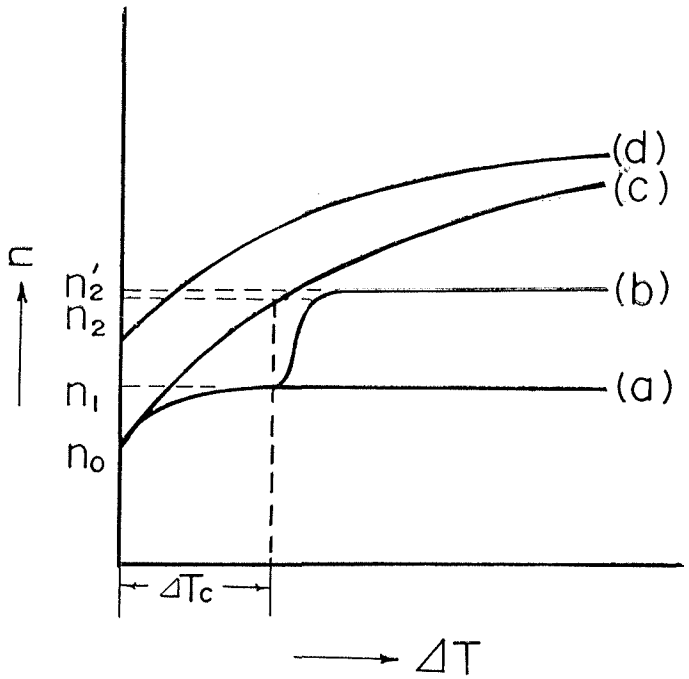
Fig. 7 Change of the primary crystal per unit length in carbon steel with the addition of phosphorus and sulphur on the basis of the constant solute concentration of C, Si and Mn

倍，Mn：1.05倍，P：1.30倍，S：1.92倍の濃度増加となっている。Si，Mn の濃度変化は少なく，また鋼における一次デンドライトの間隔におよぼす C の役割については必ずしも明確でなく，かえって C が増加すると増加するという報告[5]もあるので C の1.30倍程度の増加ではあまり変化しないと考えられる。したがってここでは P，S の濃度増加にともなうデンドライト生成数の変化を検討する。

Table 1 の5元素の組成に P，S のみを等濃度富化したときのデンドライト主軸数の変化を求め，その結果を Fig. 7 に示す。P と S の溶質濃度の増加はデンドライト主軸数を徐々に増加させる。しかし，その濃度増加による主軸数の増加よりも Fig. 4 で示した二次領域のデンドライト数の方が多いことが認められる。したがって二次領域の結晶数が一次領域の結晶数を上まわって生成することは二次液相の溶質濃度の増加よりも二次結晶の生成における過冷度要因を考慮する必要がある。

4.3 二次結晶の微細化機構

一般に合金においても生成する結晶は過冷度の増加とともに微細化することが知られている[6,7]。実際の鋼塊凝固における異質核要因は鋳壁，酸化物等の非金属介在物，スラグの混入等で溶湯内に無数に存在しているとみなすことができる。たとえば無機物質では単位体積中に 10^4～10^7 のオーダーの異質核となり得るものの存在を予測している[8,9]。したがって過冷度の増加に対



n: Number of secondary crystals formed in the spacing corresponding to ΔT_c
ΔT: Temperature falling down from the equilibrium liquidus temperature
(a): Number of primary crystals
(b): Number of secondary crystals
(c): Number of crystals occurred at various degree of undercooling
(d): Number of heterogeneous nuclei which might have the possibility of nucleation corresponding to the degree of undercooling

Fig. 8 Formation mechanism of crystals in the solute-rich liquid which has filled a spacing made artificially

応して生成するデンドライト状結晶数の増加は，多くの異質核要因の中で過冷度の増加とともに異質核として機能する数も増加した結果と考えられる。

以上の観点をもととして二次結晶の微細化機構を検討する。

Fig. 8 は温度降下（ΔT）に対する溶湯中に潜在的に存在する異質核数（d）と，熱的過冷によって生ずる結晶数（c），および結晶成長過程における液相の凝固点降下にもとづく一次（a）と二次（b）の結晶数との関係を示したものである。

いま一次結晶の生成過程（a）を見れば平衡凝固温度を過ぎると n_0 の結晶数が生成し，温度降下とともにいくぶん増加し，最終的に n_1 の飽和値となる。このように冷却過程で溶湯流動や熱的変動が与えられなければこの数はほぼ一定値となる。この一定段階の ΔT_c 温度で保護管を引き上げ，一次結晶間に存在する濃化液相を二次結晶生成領域に流入させると，一次結晶生成領域で結晶生成する可能性のあった核的因子は除去されるので，二次結晶生成領域では濃化溶液の平衡凝固温度と実際温度とが一致する ΔT_c で一次の T_E からの凝固点降下に見合う過冷度で新たな核的要素が機能し，n_2 の結晶数を晶出することが考えられる。さらに核生成速度のズレによって最終的には n_2' となり，最終凝固まで持ち来たされることになる。

このように二次結晶の微細化は二次液相の溶質濃度に起因するよりも，人工的につくられた空隙に流入した二次液相が一次結晶領域でのデンドライト同志の相互干渉から離脱したことによって新たな結晶生成の環境が確立させられたことにより，生じた結果であると考えられる。

5. 結　　言

本研究は種々の固相率におけるデンドライト状結晶間に存在する溶質濃化液相を，その領域につくった一定の大きさの空間に移動させて新たな結晶生成条件をつくり，その液相の挙動を検討したものである。

普通炭素鋼を対象とし，以下のような結果が得られた。

(1) 一次結晶間隙に存在する溶質濃化液相を空隙に流入させると再熱現象がみられ，空隙形成温度（ΔT_c）の低下とともにその再熱温度は大きくなり，新たな結晶生成状態が ΔT_c とともに変化することが認められた。

(2) デンドライト間液相の空隙への流入状況から固相率57～76%の間に流動限界のあることが認められ，中間値の67%は凝固遷移層を母溶湯で洗滌できる限界固相率[3]と一致する。

(3) 空隙で形成した二次結晶は一般に一次結晶より細かく，数を増している。この傾向は一次晶の固相率を増加させるほど強められる。

(4) 一次結晶の固相率を増加させたときの液相ほど非金属介在物は微細化し，その数も増加する。空隙に流入する液相は一次結晶の網目を通過して流入するものであるから，固相率の高いほど外来性非金属介在物の混入は少なくなることが予想され，したがって二次結晶生成過程で生ずる非金属介在物が主として存在する結果によるものと考える。

本研究は昭和51-52年度文部省科学研究費によったことを付記し，謝意を表する。

引 用 文 献

1) 高橋忠義・工藤昌行：日本金属学会報，11，(1972)，p. 601.
2) 田中良平：鉄と鋼，53，(1967)，p. 1586.
3) 高橋忠義・萩原　巌：日本金属学会誌，29，(1965)，p. 1153.
4) Kotler, G. R., Casey, K. W. and Cole, G. S.: Met. Trans., 3, (1972), p. 723.
5) 岡本　平・松尾秀助・岸武勝彦：鉄と鋼，63，(1977)，p. 38.

6) 高橋忠義・工藤昌行・土田　裕：学振19委-9277, (1971).
7) 高橋忠義・工藤昌行・芳野文人：学振19委-9400, (1972).
8) Collins, F. C. and Leinweber, J. P.: J. Phys. Chem., 60, (1956), p. 389.
9) Kahlweit, M.: Z. Phys. Chem., 25, (1960), p. 1.