



Title	円形空孔浸出法による実用鋼の固相率の決定
Author(s)	大笹, 憲一; Ohsasa, Ken-ichi; 高橋, 忠義 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 157, 35-46
Issue Date	1991-10-16
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42295">https://hdl.handle.net/2115/42295</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	157_35-46.pdf



## 円形空孔浸出法による実用鋼の固相率の決定

大笹 憲一 高橋 忠義\* 工藤 昌行

(平成3年6月25日受理)

### Estimation of Fraction Solid for Commercial Carbon Steel by the Seepage Method

Ken-ichi OHSASA, Tadayoshi TAKAHASHI and Masayuki KUDOH

(Received June 25, 1991)

#### Abstract

An artificial hole was made in the solid-liquid coexisting zone of a solidifying carbon steel and the interdendritic liquid flowed through the dendrites into the hole. After the end of the solidification, the specimen for chemical analysis was taken from the flowed portion in the hole by a lathe and the content of each element such as C, Si, Mn, P, S was determined. The hole was made at various temperatures in the solidification range of the carbon steel to obtain the relation between the temperature and the solute contents in the interdendritic liquid.

The fraction solid of the carbon steel when the hole was made was determined by comparing the measured solute contents in the hole and calculated ones obtained by numerical analysis which takes account of diffusion of each element in the solid. Furthermore, the lowering coefficient of solidification temperature of each element was estimated from the relation between the hole making temperature and the solute contents in the hole portion.

#### 1. 緒 言

合金の凝固過程では凝固の進行による固相率の増加とともに固-液共存層内の液相の各成分元素が濃化し、それと共に液相の平衡凝固温度は降下する。この固相率と溶質濃化および凝固温度降下の関係は、二元系合金の場合には比較的容易に求めることが出来るが、多成分系合金の場合にはその関係を決定することが困難である。多成分系である実用鋼の固相率と温度との関係を決定するためには、この温度降下と液相の各成分元素の溶質濃化との対応を明らかにすることが必要である。

本研究では、固-液共存層内の液相の流動性の評価方法である円形空孔浸出法<sup>1),2)</sup>を用いて炭素鋼の固-液共存相内の溶質濃化液相を直接採取し、化学分析することにより、凝固開始からの温度降下に対応した液相の濃化割合を測定した。そしてその結果から、従来決定することの困難な

実用鋼の固相率を決定した。また、多成分系である実用鋼の各成分元素の平衡分配係数の適切な値についても同時に検討を行った。さらに、温度降下と液相の溶質濃化との関係から、溶質濃度が1 mass%増加した時の凝固温度降下として定義した凝固温度降下係数を決定した。

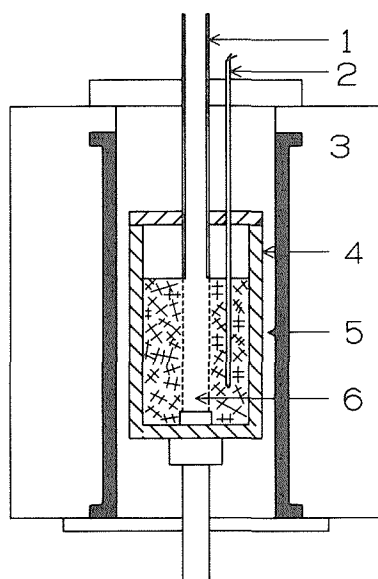
## 2. 実験方法

### 2.1 試料および実験手順

Table 1 に示す組成の SK 5 炭素鋼を基本試料に用いた。円形空孔浸出法の装置図を Fig. 1 に示す。試料の溶解と凝固はタンマン炉内で行った。内径 65 mm、高さ 150 mm のアルミナルツボ内に約 2 kg の中空円筒状の固体試料を挿入し、試料の中空部に外径 13 mm のアルミナ管を設置した。アルミナ管の先端は、ルツボ底部にあらかじめ設置した外径 17 mm、高さ 13 mm のアルミナ台に密着させることにより、試料の溶解時に液相がアルミナ管内に浸入するのを防止した。試料の測

**Table.1** Chemical composition of SK5 steel used for the experiment. (mass%)

Element	C	Si	Mn	P	S
	0.86	0.26	0.38	0.02	0.02



**Fig. 1** Experimental apparatus of seepage method used for the measurement of solute enrichment process in the solid-liquid coexisting zone.

- 1: Alumina tube 2: Thermocouple 3: Tammann furnace  
4: Alumina crucible 5: Solid-liquid coexisting zone  
6: Cylindrical hole

温はルツボ壁から 15 mm 内側, ルツボの底から 20 mm の高さの位置でアルミナ保護管を介して 6-30 Pt-Rh 熱電対で行った。

試料を溶解後, 1813 K で保持して内径 4 mm の石英管を用いて試料の初期濃度を決定するために化学分析用の試料を吸引した。その後  $3.3 \times 10^{-2} \text{K/s}$  の冷却速度で試料を冷却し, 凝固開始温度より一定温度降下させた後の所定の温度で保持して試料中央に設置したアルミナ管を上方に静かに引き上げ, 固-液共存層内に円形の空孔を形成し, その中に dendrite 間液相を浸出させた。その後炉内で試料を室温まで冷却し, 中央の空孔部に浸出した領域の部分を旋盤で削りだし, 化学分析を行って浸出した dendrite 間液相の溶質濃度を決定した。

## 2.2 浸出域からの拡散の補正

本実験では, dendrite 間液相を空孔部に浸出させた後, 室温まで温度を降下させる間に, Fig. 2 に模式的に示すように試料インゴット中心部の浸出域の平均溶質濃度が高いために, 平均濃度が低い周囲に拡散することを考慮する必要がある。Table 2 に 1673 K における各成分元素のオーステナイト中での固相内拡散係数の値<sup>3)</sup>を示す。表中の成分元素中最も拡散の速い C について, その拡散の程度を見積ることにした。(1)式は円筒座標で表した Fick の拡散方程式である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

(1) 式を前進差分式で表すと次のようになる。

$$C_i^{t+\Delta t} = C_i^t + \frac{D_s \Delta t}{\Delta r^2} \left\{ C_{i+1}^t - 2C_i^t + C_{i-1}^t + \frac{\Delta r}{2r} (C_{i+1}^t - C_{i-1}^t) \right\} \quad (2)$$

ここで,  $\Delta t$  は時間ステップ,  $\Delta r$  は分割要素幅,  $i$  は要素番号,  $D_s$  は固相内拡散係数である。本実験の試料は中心対称の円筒形をしているので, 半径方向のみを対象として 65 の要素に分割し, (2)

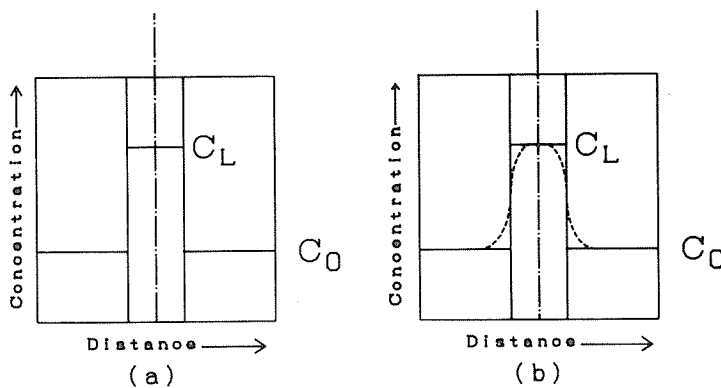


Fig. 2 Schematic illustration of solute distribution profile  
(a) just after the end of solidification and (b) at room temperature.

Table 2 Diffusion coefficient of each element. ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

Element	C	Si	Mn	P	S
	$10^{-9}$	$3.3 \times 10^{-13}$	$1.7 \times 10^{-13}$	$1.5 \times 10^{-12}$	$7.7 \times 10^{-11}$

式により浸出域からの C の拡散量を計算した。計算の際の境界条件は、試料中心部および側部で

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

である。

C の拡散係数には、0.22~1.59 mass% と比較的広い濃度範囲で、1023~1573 K のオーステナイト温度範囲において測定された値<sup>4)</sup>を用いた。試料内に空孔を形成後、試料内に設置した熱電対により実測した冷却曲線より求めた平均  $2.3 \times 10^{-1} \text{K/s}$  の冷却速度で、室温まで温度降下した場合の試料内の C 濃度分布の変化を計算した。計算結果の一例として、初期 C 濃度が 0.81 mass% の試料が凝固を開始して、1.43 mass% の C 濃度の液相が空孔部に浸出し、室温まで温度降下した場合には、拡散により浸出域の平均 C 濃度は、1.43 から 1.33 mass% に減少することが判明した。

Fig. 3 は浸出域と周囲との C の濃度差  $C_L - C_0$  と浸出域から拡散した C の量との関係を計算して示したものである。浸出域と周囲との C 濃度差が大きい程、冷却過程での C の拡散量は増大する。この Fig. 3 の結果を用いて浸出域の C 濃度の分析結果を補正することにした。C 以外の元素に関しては、次に拡散の速い S のみが補正が必要なが判明したので、同様の補正を行うことにした。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 温度降下にもなう溶質濃化過程

Fig. 4 は円形空孔浸出法により求めた SK 5 鋼の凝固開始からの温度降下  $\Delta T$  に対応する 5 元素の濃化割合を示したものである。図の縦軸は浸出域における各元素の濃度と初期濃度との比  $C_L/C_0$ 。

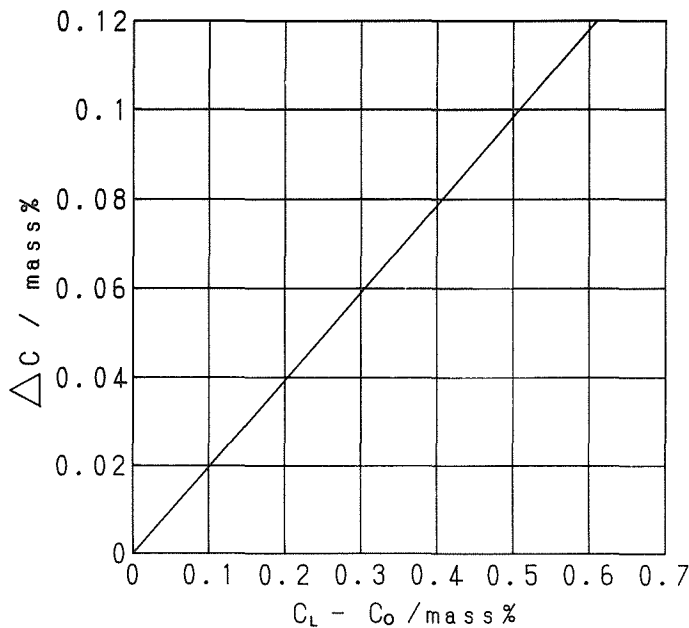


Fig. 3 Diffused content  $\Delta C$  of carbon from the cylindrical hole to surrounding region with respect to  $C_L - C_0$

$C_L$ : Carbon concentration in the cylindrical hole.

$C_0$ : Initial carbon concentration.

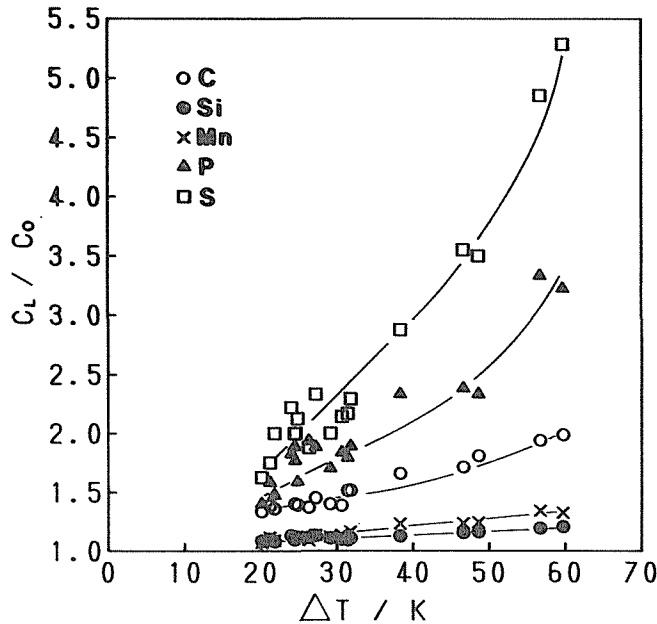


Fig. 4. Relation between  $\Delta T$  and  $C_L / C_0$  obtained by seepage method for SK5 steel.

$C_L$ : Initial solute concentration

$C_0$ : Solute concentration of interdendritic liquid flowed into the hole.

$$\Delta T = T_E - T_h$$

$T_E$ : Equilibrium liquidus temperature of SK5 steel.

$T_h$ : Temperature when interdendritic liquid flows into the hole

で表してある。本実験に用いた試料では、固-液共存層のデンドライト相互の連係が確立し、空孔部に液相のみの流入が認められる最小の温度降下  $\Delta T$  は 19 K、またデンドライト間液相の流入が全く認められなくなる温度降下  $\Delta T$  は約 60 K であった。

Fig. 4 の横軸の温度降下  $\Delta T$  は固相率の増加に対応するものであり、 $\Delta T$  の増加と共に各元素の濃化が進行している。各成分元素の濃化を比較すると、濃化が最も著しいのは S で、それに続いて P, C, Mn, Si の順となっている。このような濃化の差は主として各成分元素の平衡分配係数によって規定されるが、同時に各成分元素の固相内拡散の程度も影響を及ぼし、両者の影響を総合的に考慮することが必要である。適切な平衡分配係数と、固相内拡散の程度の見積りができれば、試料に空孔を形成した時点での固相率を決定することができる。

## 3.2 鋼の固相率の決定

### 3.2.1 液相の溶質濃化の解析

固相率と液相の溶質濃化との関係を最初に定量的に示したのは、固相内拡散を無視した条件の基で導出した Scheil<sup>5)</sup> または Pfann<sup>6)</sup> の式である。その後、これらの式を改良して凝固過程での固相内の拡散の程度を考慮した式が Brody および Flemings によって導出された<sup>7)</sup>。この式は比較的

簡便で使い易く、従来、凝固過程での溶質濃化の解析に良く用いられてきた。しかし、この式は近似的に導出されているので、溶質成分の固相内拡散が比較的速い合金の場合には問題のあることが近年指摘され、Clyne および Cruz らによってその補正式が提案された<sup>8)</sup>。さらに最近、固相内拡散を伴う溶質濃化過程を、近似を行わないで解いた厳密解も導出されている<sup>9)</sup>。しかし、溶質の濃化式の解析的導出には、一般に拡散係数および平衡分配係数を定数と仮定することが必要である。実際凝固における固相内拡散の程度をより精度良く求めるには、数値計算の方が適していると思われる。そこで本研究では、固相内拡散の程度を評価するために、数値解析を用いる事にした。

Fig. 5(a)に示すように Brody-Flemings らが用いた Volume element を解析の対象とし、差分算のために 200 の要素に分割した。Fig. 5(b)に示すように固液界面は凝固の進行と共に移動する。このような移動境界値条件で拡散を数値計算で解く場合には、溶質保存が破れないように注意することが必要である。本計算で用いた数値計算の基本手法は、YEUM らが最近提案した方法<sup>10)</sup>に基づいた。Fig. 6 に示すように固液界面を一メッシュずつ進め、その間の時間経過における固相内拡散をクランク-ニコルソンの陰解法を用いて計算した。直交座標での一次元拡散方程式をクランク-ニコルソンによる差分式で表すと次のようになる。

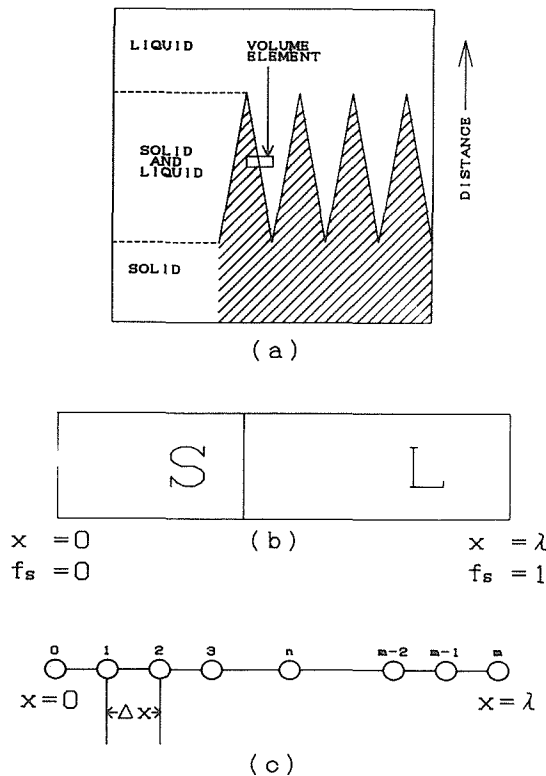


Fig. 5 Platelike model<sup>9)</sup> for dendritic solidification.: (a) volume element in a solid-liquid coexisting zone, (b) coordinate system in the volume element, (c) finite difference grid.

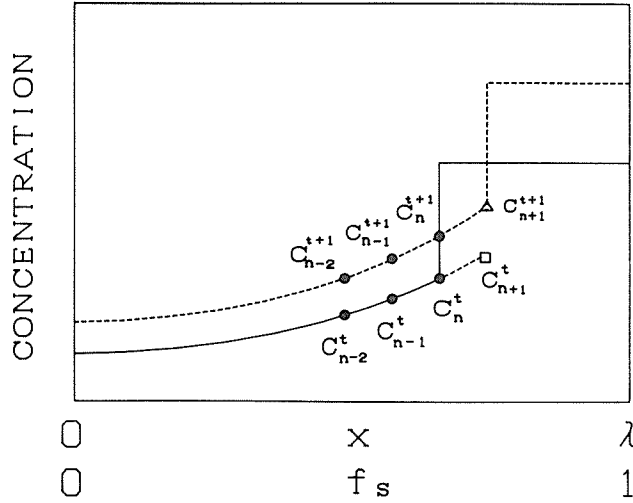


Fig. 6 Changes of the concentration profiles in the liquid and solid regions with the advancement of the solid/liquid interface<sup>10)</sup>.

$$-C_{i-1}^{t+\Delta t} + 2\left(\frac{1}{G} + 1\right)C_i^{t+\Delta t} - C_{i+1}^{t+\Delta t} = C_{i-1}^t + 2\left(\frac{1}{G} - 1\right)C_i^t + C_{i+1}^t \quad (4)$$

$$G = \frac{D_s \Delta t_n}{\Delta X^2} \quad (n=1, 2, \dots, 200)$$

ここで  $\Delta X$  は分割要素幅,  $\Delta t_n$  は固液界面が各メッシュを移動するのに要する時間であり, 放物線則に基づいて決定した。固液界面の固相および液相濃度の決定は次の手順で行った。まず最初に  $t + \Delta t$  秒後の時間での新たな界面の固相濃度  $C_{n+1}^{t+\Delta t}$  を任意に仮定し, 続いて液相濃度を次式で決定する。

$$C_L = \frac{C_{n+1}^{t+\Delta t}}{K_0} \quad (5)$$

ここで  $K_0$  は平衡分配係数,  $n+1$  は  $t + \Delta t$  秒後の固相界面のメッシュ番号である。次に固相内拡散を計算し,  $t + \Delta t$  秒後の固相内溶質量を計算する。このとき次の溶質保存が満足されなければならない。

$$\bar{C}_s \cdot f_s + C_L \cdot (1 - f_s) = C_0 \quad (6)$$

ここで  $\bar{C}_s$  は平均固相溶質濃度である。(6)式を差分近似すると次式で表される。

$$\sum_{i=1}^{n+1} C_i^{t+\Delta t} \cdot \Delta f_s + (1 - f_s) \frac{C_{n+1}^{t+\Delta t}}{K_0} = C_0 \quad (7)$$

ここで,  $\Delta f_s$  は  $\Delta x / \lambda$  で表され, 1メッシュ当りの固相率である。 $\lambda$  は Volume element の長さである。この(7)式が成立しない場合には, 最初に仮定した界面の固相濃度が正しくないことになる。そこで, (7)式の条件が満足されるまで界面の固相濃度を変化させて計算を繰り返した。この計算手順を固液界面を一メッシュ移動させる度に行い, 溶質濃化過程を計算した。

### 3.2.2 固相率の決定

本実験における各試料の初期組成  $C_0$  を適用して, 数値計算により液相の溶質濃化過程をそれぞれ

**Table. 3** Fraction solid estimated from the solute enrichment of each element in a carbon steel.

	C <sub>0</sub> (%)	CL(%)	f <sub>s</sub>
C	0.76	1.14	0.53
Si	0.27	0.31	0.22
Mn	0.44	0.50	0.53
P	0.17	0.31	0.54
S	0.01	0.20	0.57
			$\bar{f}_s=0.48$

**Table. 4** Equilibrium distribution coefficient of each element used for the estimation of fraction solid.

Element	C	Si	Mn	P	S
	0.39	0.86	0.83	0.22	0.02

**Table. 5** Reported equilibrium distribution coefficient of each element in Fe base alloy.

Element	C	Si	Mn	P	S
k <sub>0</sub>	0.30 <sup>13)</sup>	0.50 <sup>12)</sup>	0.75 <sup>13)</sup>	0.06 <sup>12)</sup>	0.02 <sup>12)</sup>
	0.34 <sup>14)</sup>	0.54 <sup>14)</sup>	0.78 <sup>14)</sup>	0.08 <sup>14)</sup>	0.05 <sup>13)</sup>
	0.35 <sup>11)</sup>		0.95 <sup>12)</sup>	0.09 <sup>15)</sup>	
	0.35-0.46 <sup>16)</sup>			0.13 <sup>17)</sup>	
	0.35-0.50 <sup>15)</sup>				
	0.36 <sup>12)</sup>				

れの試料毎に計算した。そして、円形空孔浸出法により求めた各試料の浸出域の濃度 C<sub>L</sub> と計算よる液相濃度とが一致した時の固液界面位置から固相率を決定した。この計算を C, Si, Mn, P, S の 5 元素に関して行い、各元素毎に求めた固相率の平均をもって当該試料の固相率とした。このような計算の一例を Table 3 に示す。Table 3 の試料では、Si の固相率が他の 4 つと比較して小さく、その結果平均固相率 f<sub>s</sub> を低くしている。5 成分の固相率は本来一致しなければならないはずである。そこで、これらの誤差が大きい場合には、計算に用いた平衡分配係数が妥当ではないものと考え、(8) 式に示すように平均固相率と各元素毎の固相率の差の 2 乗を各試料毎に計算し、その全試料にわたる総和 S が最小となるように各元素の平衡分配係数を決定した。

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^5 (f_{sij} - \bar{f}_{si})^2 \tag{8}$$

ここで N は試料の数である。従来報告されている平衡分配係数の範囲を基準として、各成分元素の平衡分配係数の可能な組合せを逐次試行して誤差の総和 S が最も小さくなる組合せを探した。Table 4 に最終的に採用した平衡分配係数の値を示す。

Table 5 に従来報告されている  $\gamma$  相と液相とが平衡する場合の、各成分元素の平衡分配係数の値<sup>11)~18)</sup>を示す。本実験で決定した平衡分配係数の値は、C, Mn, S に関しては、従来報告されている範囲内にある。しかし、Si と P では本実験の値の方が大きくなっている。この理由として、従来報告されているものは、主として Fe 基二元系あるいは Fe-C 基三元系であるので、本実験で用いた実用鋼では、各成分元素間の相互作用の影響が大きく、分配係数が異なってきた可能性が考えられる。しかし、本実験の試料の組成範囲での各成分原子間の相互作用の影響の程度は不明であり、今後の検討を要する。なお、デンドライトを鋼塊から分離することにより実用鋼の平衡分配係数を求めた実験では、本実験に近似した比較的大きい分配係数値が Si, P 共に得られている<sup>16)</sup>。

Fig. 7 は最終的に決定した各試料の固相率と各元素の濃化率  $C_L/C_0$  との関係を示したものである。各元素の濃化過程が固相率によって良く整理できることが示されている。以上の結果より、最終的に凝固開始からの温度降下  $\Delta T$  と固相率との関係が求まることになる。その結果を Fig. 8 に示す。このように、円形空孔浸出法と溶質濃化の解析を組み合わせることにより、従来決定する事が困難な多成分系の固相率を決定する事ができる。

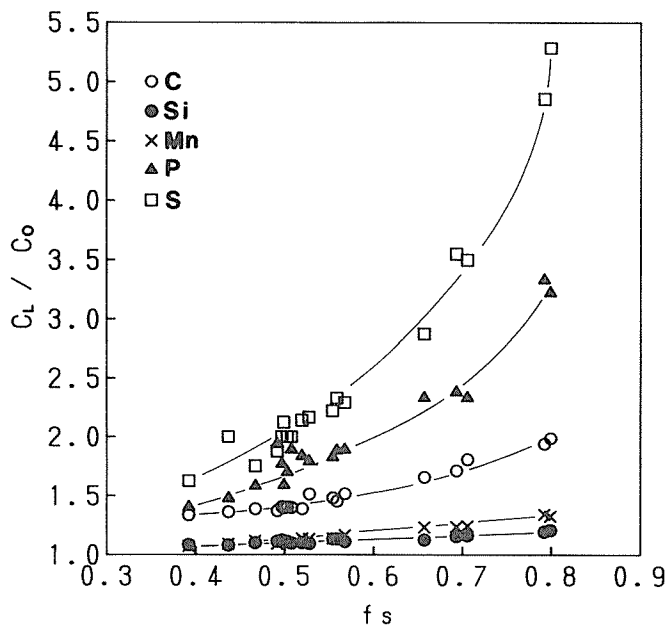


Fig. 7 Solute enrichment of C, Si, Mn, P and S in the interdendritic liquid during the solidification of SK5 steel.

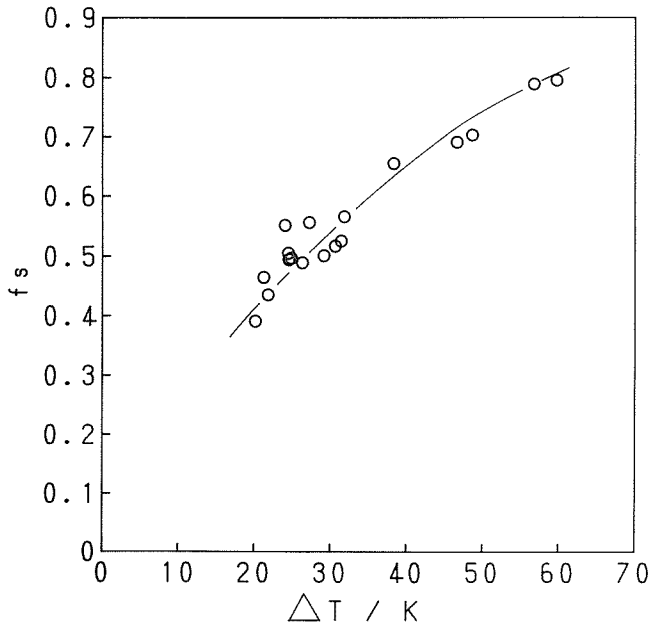


Fig. 8 Relation between  $\Delta T$  and fraction solid of SK5 steel.

### 3.3 凝固温度降下係数の決定

円形空孔浸出法を用いて炭素鋼内の各成分元素の凝固温度降下係数を新たに決定した。凝固温度降下係数の決定の実験に用いた試料はSK5鋼を基本として、単一元素ごとに初期溶質濃度を高めたものである。用いた試料の組成範囲を Table 6 に示す。

凝固開始からの温度降下  $\Delta T$  は、各元素の初期溶質濃度からの濃化量に応じて決まる凝固温度降下の総和として評価すると次式のようになる。

$$\Delta T = \sum \xi_{(i)} \cdot \Delta C_{(i)} \quad (9)$$

ここで  $\xi_{(i)}$  は  $i$  元素の凝固温度降下係数、 $\Delta C_{(i)} = C_{L(i)} - C_{0(i)}$  で  $C_{L(i)}$  は浸出域の濃度、 $C_{0(i)}$  は初期溶質濃度である。円形空孔浸出法により得られたデータを (9) 式の関係で重回帰分析することにより凝固温度降下係数  $\xi_{(i)}$  を決定した。試料数は 20、相関係数は 0.96 であった。その結果を液相線温度の測温に基づいた平居ら<sup>20)</sup>、および二元系平衡状態図<sup>21)</sup> より著者らが読み取ったものと対応させて Table 7 に示す。S においては本結果と平衡状態図の値が比較的良く一致しているが、それ以外の元素では、本手法によるものが幾分大きめの値を示している。しかし、三者にはそれほど大きな差は認められない。

従来多成分系の鋼の凝固温度降下係数は、二元系平衡状態図を基にしたもの、あるいは初期溶質濃度を変化させ、それに伴う凝固開始温度の変化を測定することにより評価されている<sup>19)</sup>。一方、円形空孔浸出法により求めた凝固温度降下係数は、実際の凝固過程での温度降下に伴う固液共存層内の液相の濃化、すなわち凝固パスに沿って決定することが出来るのが特徴である。

## 4. 結 言

円形空孔浸出法を用いて凝固過程の鋼の固-液共存層の液相を採取し、化学分析することにより液相の濃化過程を求めた。その結果に基づいて、各成分元素の平衡分配係数を評価し、さらに

**Table. 6** Chemical composition of specimen used for the determination of lowering coefficient of solidification temperature.

Element	C	Si	Mn	P	S
	0.80~0.90	0.21~1.95	0.61~2.0	0.02~0.37	0.02~0.45

**Table. 7** Lowering coefficients of solidification temperature for each element determined by seepage method.

Element	C	Si	Mn	P	S
Hirai et al <sup>20</sup>		13.0	4.8	30	30
Phase diagram	66	13.0	2.3	34	46
Present work	69	16.9	7.2	37	47

多成分系である鋼の固相率を決定した。また温度降下と溶質濃化との関係から各成分元素の凝固温度降下係数を求めた。

円形空孔浸出法による液相の濃化過程の把握は、各元素間の相互作用の影響や、デンドライトの存在形態による固相内拡散の程度および化合物生成など凝固過程で生じる種々の諸現象の影響も含めた、総合的な条件下での濃化過程をとらえることが出来るので、特に従来解析が困難な高合金等の多成分系合金への本手法の適用は有効であると考えられる。

## 文 献

- 1) 高橋忠義, 工藤昌行, 吉年慶一: 日本金属学会誌, **43** (1979), P. 1086
- 2) 高橋忠義, 工藤昌行, 永井慎一: 鉄と鋼, **68** (1982), P. 623
- 3) 鉄鋼の凝固, (1978) 付-6 [日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会]
- 4) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. AIME, **188** (1950), P. 553
- 5) E. Scheil: Z. Metallkd., **34** (1942), P. 70
- 6) W. G. Pfann: Trans. AIME, **194** (1952), P. 747
- 7) H. D. Brody and M. C. Flemings: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), P. 615
- 8) T. W. Clyne and W. Kurz: Metall. Trans. A, **12A** (1981), P. 965
- 9) S. Kobayashi: J. Cryst. Growth, **88** (1988), P. 87
- 10) K. S. Yeum, V. Laxmanan and D. R. Poirier: Metall. Trans. A, **20A** (1989), P. 1989
- 11) F. Oeters, K. Ruttiger, A. Dienerand G. Zahs: Arch Eisenhüttenw., **40** (1969), P. 603
- 12) 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
- 13) C. E. Sims: Electric Furnace Steelmaking, Vol 2, John Wiley & Sons, (1962), P. 99
- 14) 和田, 和田: 日本金属学会第 61 回大会講演概要集, (1967), P. 174
- 15) 田中良平: 鉄と鋼, **53** (1967), P. 1586
- 16) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 冽, 田中順一: 鉄鋼の凝固, (1978) [日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎 共同研究会, 凝固部会]
- 17) 中村 泰, 江坂久雄: 鉄と鋼, **67** (1981), S140

- 18) 森田善一郎, 田中敏宏: 学振 19 委-10556, 凝固 346, (1984)
- 19) 鉄鋼の凝固, (1978)付-4 [日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎共同研究会, 凝固部会]
- 20) 平井正純, 金丸和雄, 森 久: 学振 19 委-8837(1968)
- 21) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958), [Mc-Graw Hill]