

特殊鋼におけるマクロ偏析・鋳造欠陥発生 の 解明と予測

鷲見, 芳紀

<https://hdl.handle.net/2324/7329452>

出版情報 : 九州大学, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



特殊鋼におけるマクロ偏析・鑄造欠陥発生 の 解明と予測

令和 6 年 9 月
鷺見 芳紀

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 特殊鋼の各種鑄造法	1
1.2 インゴット鑄造および大型鋼塊の特徴と課題	3
1.3 マクロ偏析および鑄造欠陥に関する研究	6
1.4 本研究の目的と構成	8
参考文献	11
第 2 章 特殊鋼のマクロ偏析におよぼす鋼種の影響	13
2.1 緒言	13
2.2 実験試料および方法	14
2.3 実験結果および考察	18
2.3.1 空隙欠陥の形成およびマクロ偏析挙動	18
2.3.2 ミクロ組織および状態図計算	27
2.4 結言	37
参考文献	38
第 3 章 特殊鋼のマクロ偏析におよぼす凝固条件の影響	39
3.1 緒言	39
3.2 実験試料および方法	40
3.3 実験結果および考察	45
3.3.1 マクロ組織および成分偏析	45
3.3.2 ミクロ組織およびデンドライト形態	51
3.3.3 凝固シミュレーションを用いたブリッジング現象の解析	60
3.4 結言	69

参考文献	70
第 4 章 Fe-1C-8Cr-2Mo 合金における 1 次炭化物とミクロポロシティの形成条件	71
4.1 緒言	71
4.2 実験試料および方法	72
4.3 実験結果および考察	76
4.3.1 デンドライト間隔および晶出炭化物形態	76
4.3.2 ランダムサンプリング法による分配係数の推定	85
4.3.3 ポロシティ欠陥生成に及ぼす凝固条件の影響	91
4.4 結言	100
参考文献	101
第 5 章 鋳造欠陥予測への適用検討	102
5.1 緒言	102
5.2 実験試料および方法	103
5.3 実験結果および考察	103
5.3.1 佐藤鋳型におけるポロシティ分布	103
5.3.2 凝固シミュレーションを用いた新山パラメータ分布の予測	107
5.3.3 新山パラメータを用いたポロシティ生成しきい値の予測	110
5.4 結言	114
参考文献	115
第 6 章 総括	116
参考文献	120
謝 辞	121

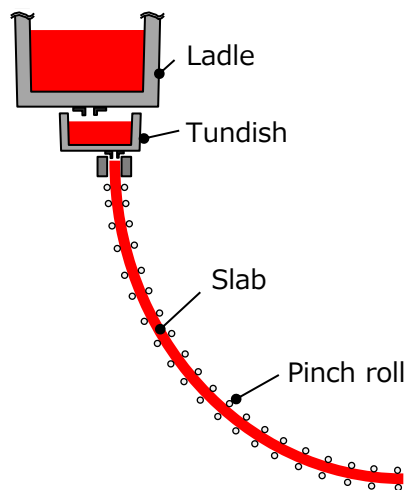
第1章 緒論

1.1 特殊鋼の各種鑄造法

自動車の軽量化や製造コスト削減などの目的で、近年プレス用工具鋼金型の大型化が進んでいる。十分な鍛錬比を与えて均質かつ大径の製品を製造するためには大断面の鋼塊を用いる必要がある。鋼塊の製造法は大別すると、溶鋼を底部が移動式の鑄型に注ぎ、鑄型底部から固まった鑄塊を徐々に引き抜きながら連続的に固める連続鑄造(Continuous casting; CC)と、一定容積の鑄型に溶鋼を流し込んで固めるインゴット鑄造(Ingots casting; IC)に分けられる。Fig. 1.1 にそれぞれの鑄造方法の模式図を示す。連続鑄造では、鑄片の長さ方向の冷却速度が鑄片断面の径方向の冷却速度に比べ極めて小さいため、連続鑄造鑄片の長さ方向の均一性は極めて高く、均質な鋼塊を連続的に生産するのに好適であり、連続鑄造の発明により鋼材の生産性は飛躍的に高まった。しかしながら、連続鑄造は鑄型(CC モード)の断面積制約があるため、大断面の鑄塊を製造するのには不向きであり、同じ断面の製品を連続的に生産する原理上、様々な製品径に対応する多品種小ロット生産にも不向きである。一方、インゴット鑄造は大断面の鑄塊を製造するのに好適であり、最終製品のサイズに応じて多品種小ロットで製造可能なこと、合金組成が多岐に渡り鑄造性が鋼種によって大きく異なる特殊鋼においても、ロット毎に鑄型形状や鑄造条件を調整することで対応が可能なことから、一部の特殊鋼の鑄造にはインゴット鑄造が適している場合がある。

世界の粗鋼生産の増加に伴い、近年では世界全体の粗鋼生産のうち、生産性に優れる連続鑄造が重量で 95 %以上を占めており、日本においては 98 %を超えているが¹⁾、例えば特殊鋼専業である大同特殊鋼においては、2000 年初頭においても粗鋼生産量の約 30 %はインゴット鑄造により製造している²⁾。特殊鋼において、インゴット鑄造が選択される製品は大径製品、連続鑄造に不向きな合金含有量が多い鋼種、小ロット・高付加価値製品であることが多い。総じてそれらの製品は品質要求が高く、鑄造段階から偏析や欠陥に起因する製品不良を抑制するための製造技術が求められる。

a) Continuous casting



b) Ingot casting

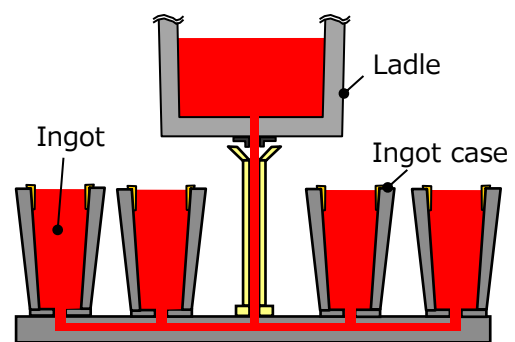


Fig. 1.1 Schematic drawing of continuous casting a) and ingot casting b).

1.2 インゴット鑄造および大型鋼塊の特徴と課題

インゴット鑄造では、凝固は鑄型と接触している表面から内部へ向かって進行する。炭素をはじめとして各種の合金元素を含有している鋼では、凝固開始から凝固完了までに固相と液相との間で合金元素の分配が起こり、初期に凝固した固相と後期に凝固した固相では合金組成が異なることで、ミクロ偏析と呼ばれる組成不均一を生じる。また生成した固相と液相との比重差による遊離等軸晶の重力沈降や、凝固中の合金元素の分配によって生成した平均組成とは異なる濃度の液相が、沖合と凝固前線の液相比重差による対流によって、生成場所と異なる場所に輸送される場合に成分不均質の原因となることが知られている。このようなものを一般にマクロ偏析と呼ぶが、樹枝状結晶(デンドライト)の樹間距離単位で発生するミクロ偏析よりも大きなスケールで発生し、製品品質に大きな影響を与えることから、その発生メカニズムについて注意深く研究がなされてきた³⁻⁵⁾。Fig. 1.2 に一般的にインゴット鑄造において認められる偏析や欠陥の典型的な例を示す。鋼塊の中心における最終凝固部では凝固前線がブリッジングを起こすことがあり、その結果ザクと呼ばれる多孔性空隙が発生する^{6, 7)}。このような空隙欠陥は凝固収縮による収縮孔の集合とみなされており、一般にこれらは中心のV偏析帯と同時に生成し、ブリッジングにより溶鋼の供給が遮断された結果発生する。Fig. 1.3 に実機インゴットの鑄造ままの縦断面試料と、その中心近傍の拡大写真を示すが、中心のV偏析帯に沿って多孔性の空隙の集合領域が認められる。また、この中心ザク欠陥はデンドライトが鋼塊中心まで伸長する場合、特に助長される傾向があることが分かっており、また鋼塊径を大型化するほど発生しやすくなり、かつ鋼の炭素含有量あるいは合金含有量が増加するに従ってその発生感受性が大きくなることが知られている。このようなマクロ偏析と鑄造欠陥の生成には鑄型設計が深く関与していることから、鑄型の高径比やテーパー、押湯比などの鑄型設計諸元からインゴット内質を予測する方法が提案されてきた。鈴木らはV偏析の生成機序について鑄型の高径比やテーパーによる影響を調べ、V偏析が発生する熱的条件は上下方向の温度勾配が小さく、縦方向に凝固が急速に進行する領域であること、テーパー量を大きくすることで中心の凝固収縮に対して溶鋼の供給が容易となりV偏析が軽減することを示した⁸⁾。

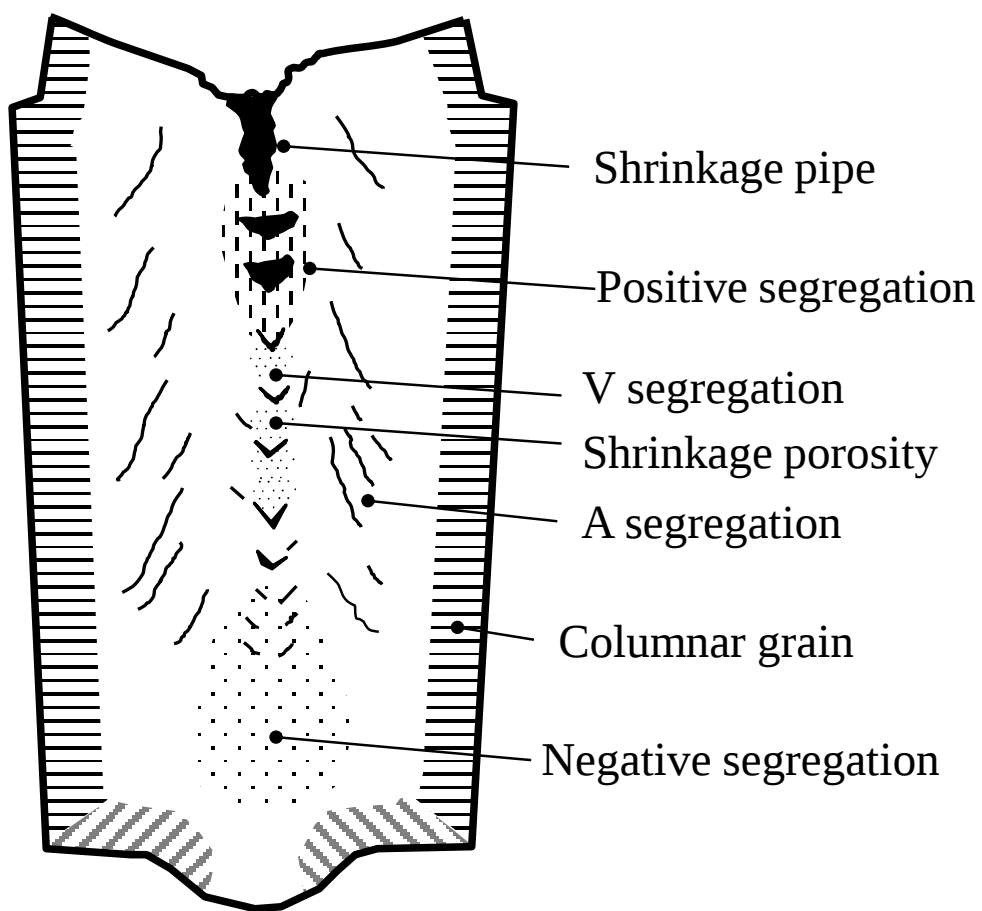


Fig. 1.2 Typical structure of large scale ingot.

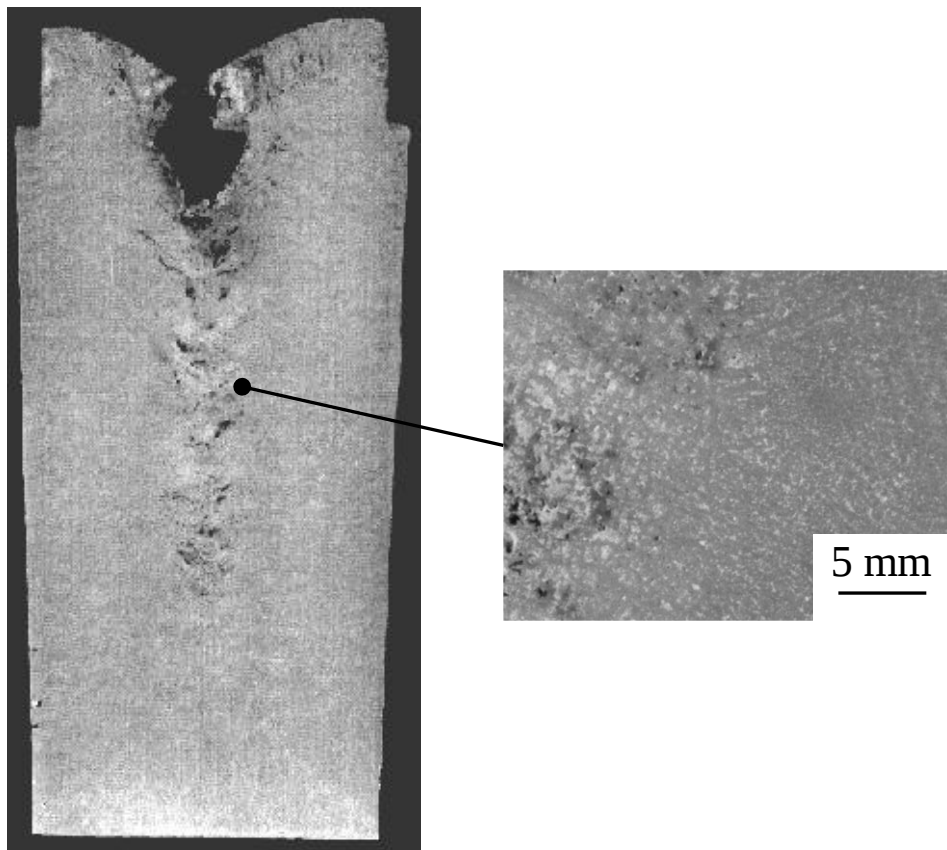


Fig. 1.3 Example of shrinkage porosity in the center core of mass production ingot.

また土田らは、大型鋼塊中心のザクの生成におよぼす鋳型形状の調査から鋼塊のテーパ φ 、高径比 L/D 、押湯比 P からなる収縮孔指数 α を(1.1)式で評価できるとし、 α の大きな鋼塊ほどザクは低減することを示した⁹⁾。

$$\alpha = \varphi - 35.3 \left[\frac{(L/D)}{P} \right] + 7.7 \quad (1.1)$$

田代らは凝固解析を用いて鋼塊軸心の凝固速度を算出し、切断調査によるザクの発生部位との関係性を調査し、最大縦凝固速度が約 10mm/min 以下になる設計条件がザク欠陥の低減に必要との結果を示した¹⁰⁾。しかしながらこれらはザクの発生指数という定性的な指標のみを議論しており、特定部位における凝固形態との相関は示されていない。また、鋳型の形状のみを指標とする検討では、調査に用いた材料に依存する条件を逸脱する範囲まで適用できるか疑問が残る。山田らは、凝固解析を用いてインゴット内の凝固プロファイルを計算し、凝固進行中の固液共存域内における、インゴット垂直中心線上における固相率 0.3 から 0.7 までの縦方向距離(L)と、高さ 1/2 L における固相率 0.7 の等固相率線で囲まれた範囲の横方向の径(D)との比(L/D)が、ザク欠陥サイズと良い相関を示すことを示した¹¹⁾。L/D は鋳型形状から決まるだけでなく、固液温度幅などの鋼材ごとに固有の凝固特性も加味した指標であるが、巨視的なザクの大きさを予測するに留まっており、インゴットの任意の位置における空隙欠陥の定量的予測には至っていない。

1.3 マクロ偏析および鋳造欠陥に関する研究

マクロ偏析は、均質な製品を製造するためには可能な限り低減することが望ましい。それゆえ、1960 年代頃から盛んにマクロ偏析に関する研究が行われ、生成機構の本質的な理解はかなり進んでいる¹²⁾。マクロ偏析は固液共存領域においてデンドライト樹間を透過する液相の挙動によって大きく影響されることが明らかにされており、Flemings らはマクロ偏析に関するモデルとして、デンドライト間隙の液相濃度を Scheil の式¹³⁾で計算し、凝固収縮と Darcy 流れによる液相流動を考慮したモデルを提案した⁴⁾。その後、計算機の性能向上と並行して、数値解析シミュレーションの活用が始まり、マクロ偏析を予測する基本

的な解析モデルとして、各種伝熱方程式を解いて温度場を与え、Scheil の式や、Kurz と Clyne らによるミクロ偏析モデル¹⁴⁾を考慮した濃度場を予測し、固液共存領域における Darcy 流れを仮定した流れ場を連成することでマクロ偏析を予測する凝固シミュレーションモデルが確立し、マクロ偏析の再現が可能となってきた¹⁵⁾。一方、遊離等軸晶の浮上や沈降などの固相流動は正確な予測モデルの構築には現在でも至っていないが、固相流動を考慮しないモデルとしては、商用のシミュレーションソフトでも大型鋼塊に見られる逆 V 偏析などのチャンネル状偏析も予測が可能になってきている¹⁶⁻²⁰⁾。しかしながら、これまで報告されてきたモデルは、固液共存域の流動については Darcy 流れにおける透過率として考慮しているものの、ミクロ組織形態がブリッジングや透過率におよぼす影響については考慮していない。モデリングをさまざまな合金系やその凝固形態に対応させるためには、対象とする合金固有の凝固組織や溶鋼特性についての情報が必要である。現時点では、このような合金固有の凝固様式を完全に数理モデルで求めることは困難であるため、さまざまな凝固条件下でブリッジングやマクロ偏析を実験的に再現する試みが行われてきた²¹⁻²⁴⁾。近年、佐藤らは鑄型中腹に設置したチル（冷やし金）により、人工的にブリッジングを誘発させる実験室規模の小型インゴット（佐藤鑄型）を開発した^{25, 26)}。佐藤らの Al-Cu 合金を用いた実験では、チル内のマッシーな領域を介した液相の吸引と鑄型下部でのマクロ偏析の形成を確認した。梶らは佐藤鑄型を用いた実験に対して数値シミュレーションを行い、マクロ偏析におけるブリッジングと吸引液相の関係を解析的に再現できることを確認した²⁷⁾。しかし、これまでのこのような実験は、比較的融点が低く実験室規模で実験が行いやすい Al 合金や Bi 合金を対象としたものが多く、鋼材についても比較的炭素含有量や他の合金についても少ない低合金鋼に限定されており、合金含有量の多い特殊鋼における研究事例はほとんど無い。

また、凝固収縮に対して液相供給が阻害される領域では、空隙欠陥が生成される懸念がある。空隙性欠陥の発生モデルとして、各部位の温度勾配 G と冷却速度 R の 2 つのパラメータを組み合わせた $G/\sqrt{R}$ の値を用いて欠陥の発生リスクを予測する手法として、新山らが提唱した新山パラメータ²⁸⁾が最も有名で広く普及しており、鑄造品の欠陥予測への適用

事例は Al 合金，鋼から Ni 基超合金まで広く報告されている^{29,30,31,32)}。しかし本来，新山パラメータは一定に成長するデンドライト凝固を仮定しており，晶出炭化物が生成する系，共晶合金などへの適用可否は不明である。

1.4 本研究の目的と構成

本研究の目標は，高炭素含有量あるいは合金含有量の多い特殊鋼の casting 過程におけるマクロ偏析および空隙欠陥の生成の影響因子を明らかにし，健全な特殊鋼大型鋼塊を製造するため，マクロ偏析および空隙欠陥の発生予測・制御を可能にする技術を確立することにある。本技術の確立により，マクロ偏析および空隙欠陥の無い鋼塊を製造することができ，あるいは鋼塊の製造段階でそれらの発生を完全に撲滅出来なくとも，その発生位置や形態を予測することで後の工程における鍛造や熱処理にて除去，あるいは均質化を目的とした最適な製造方案設計が可能となる。さらには，本研究にて，特殊鋼大型鋼塊におけるマクロ偏析や欠陥生成挙動を再現可能な実験室サイズの casting 型と，その実験と対となる計算シミュレーションにて凝固過程をモデル化することが可能になれば，多大な時間と金額を要する実機大型鋼塊の casting 試験と破壊調査による試行錯誤を繰り返すことなく，短期間で実機の最適製造条件を予測することが可能となることが期待できる。

しかしながら，前述の通り，多成分系であり，かつその合金種類と合金含有量の組み合わせが膨大になる特殊鋼において，マクロ偏析現象を実験鋼塊でも再現した事例は多くは無く，例えば高炭素工具鋼などのミクロ偏析によって生じる 1 次炭化物が，ブリッジングやその結果生じる液相吸引などの現象におよぼす影響は十分に明らかにされていない。また，数値シミュレーションから与えられる，新山パラメータに代表される鋼塊の健全性指標についても同様に，高炭素かつ合金含有量の多い特殊鋼への適用の妥当性は十分に調べられていない。そこで本研究では，特殊鋼のブリッジング現象やマクロ偏析現象を再現可能な実験的評価手法を確立することと，凝固シミュレーションから casting 欠陥の生成予測を実現する評価手法を確立することを目的とした。

具体的には、まず実験的にブリッジング現象を再現可能な佐藤鋳型を改良して特殊鋼を鋳造し、佐藤鋳型実験によって特殊鋼におけるマクロ偏析現象を再現可能できるかを検証した。その後、鋳型中間高さに設置するチルによって誘発される凝固不均一性の程度を変化させることにより、ブリッジング部の透過率やその周囲の凝固の進行状態が液相吸引におよぼす影響を評価した。続いて、高炭素かつ合金元素含有量が多い代表的な冷間工具鋼において、基礎的な一方向凝固試験を行い、凝固条件が凝固組織やマイクロポロシティの生成条件におよぼす影響を調査することで、マイクロポロシティの発生条件として新山らのモデルが適用可能であるか、さらにはそのしきい値を定量的に評価した。最後に、凝固シミュレーションから得られた欠陥生成評価指標を用いて、実験鋳型で観察された欠陥生成が予測可能かを評価し、本評価技術が実現象に対して有効であるかを検証した。

本論文は以下の6章から構成されている。

第1章は緒論であり、インゴット鋳造における品質制御の重要性を述べ、従来の研究の問題点並びに本研究の目的について述べた。

第2章では、人工的にブリッジングを誘発する改良型の佐藤鋳型を用いて、各種の特殊鋼を鋳造し、比較的小型の鋳型でも大型品と同様の特殊鋼のマクロ偏析、鋳造欠陥の形成が再現できる可能性が示唆された。

第3章では、ブリッジング部における透過率がマクロ偏析におよぼす影響を調査するため、佐藤鋳型の大きさを相似形で変化させた2種類の鋳型と、同形状の鋳型で鋳型材質を変更することで凝固速度を変化させたものを用意し、8%Cr冷間工具鋼を鋳造した。その結果、大きなインゴットでは、チル内のブリッジング部の透過率が高く、チルの上部から濃化液相の吸引が顕著となること、一方、断熱性の高い鋳型を用いたインゴットでは、インゴット下部の液相率が低下するまでチル中心の透過率が高い状態が維持されているので顕著なマクロ偏析が形成されないことなどを示した。

第4章では、8%Cr冷間工具鋼を試料として用いて種々の速度で下方引抜凝固試験を行い、炭化物形態およびマイクロポロシティ生成条件に及ぼすマイクロ偏析の影響を調査した。

冷却速度の上昇により添加元素の分配係数の低下が示され、また、炭化物が晶出し始める固相率は引抜速度の低下と共に高固相率側へと変化することを示した。マイクロポロシティ面積率は、温度勾配 G と冷却速度 R による $G/\sqrt{R}$ が 1.6 から 7.0 (K·s)^{1/2}/mm の範囲で極小となることが示され、 $G/\sqrt{R}$ の小さい側は新山らのモデルに固液温度幅を考慮することで説明できることを示すと共に、 $G/\sqrt{R}$ の大きい側のしきい値は非常に凝固速度が小さいことで共晶が生成する固相率の上昇と共に透過率が低下することで、液相の供給が断たれやすくなるためにポロシティが生成することを示した。

第 5 章では、佐藤鋳型実験で観察された 8%Cr 鋼の空隙欠陥の発生状況を、数値解析シミュレーションにて求めた新山パラメータで予測することを試みた。さらに新山パラメータのしきい値として第 4 章の一方向凝固試験から得られた結果を用いて空隙欠陥の発生リスクを評価し、新山モデルによる予測精度を考察した。佐藤鋳型実験におけるマイクロポロシティ発生しきい値の $G/\sqrt{R}$ は 3.0 (K·s)^{1/2}/mm であり、一方向凝固試験で得られたしきい値と良く一致する結果であることを明らかにした。

第 6 章は総論であり、本研究の内容と得られた知見をまとめ、本論文の総括とした。

参考文献

- 1) 一般社団法人 日本鉄鋼連盟 鉄鋼統計要覧(2021 年版)
- 2) H. Sakuma: *Denki-seiko* 80(2009) No.1 33
- 3) I. Nomura and T. Tateishi: *Denki-seiko* 80(2009) No.1 11
- 4) M.C. Flemings, in: B.G. Thomas, C. Beckermann (Eds.), *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes – VIII*, TMS, 1998, pp. 1–13.
- 5) C. Beckermann, *Int. Mater. Rev.* 47 (5) (2002) 243–261.
- 6) M.C. Flemings, G.E. Nereo, *Trans. AIME* 239 (1967) 1449–1461.
- 7) M.C. Flemings, R. Mehrabian, G.E. Nereo, *Trans. AIME* 242 (1968)
- 8) M. Kawai: *Tetsu to Hagane* 47(1961) No.14
- 9) K. Suzuki: *Journal of the M.E.S.J.*, Vol.17(1982), No.2
- 10) K. Suzuki and T Miyamoto: *Tetsu to Hagane* 59(1973) No.3
- 11) Y. Tsuchida, Y. Miyashita, R. Imai, J. Tamai, T. Horie and K. Tagushi: *Tetsu to Hagane* 68(1982) No.16 2488
- 12) K. Tashiro, S. Watanabe, I. Kitagawa and I. Tamura: *Tetsu to Hagane* 67(1981) No.1 104
- 13) H. Yamada, T. Sakurai, T. Takenouchi and Y. Iwanami: *Tetsu to Hagane* 73(1987) No.14 1706
- 14) M.C.Flemings: *ISIJ Int.*, 40(2000), 833
- 15) E. Scheil, *Z.: Metallkd.*, 34(1942),70
- 16) T. W. Clyne and W. Kurz: *Metall. Trans. A*, vol. 12, no. 6, pp. 965–971, Jun. 1981.
- 17) C.Beckermann: *Int. Mater. Rev.*, 47(2002), 243
- 18) J. Li, M. Wu, A. Ludwig, and A. Kharicha: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 72 (2014) 668
- 19) T.Sawada, K.Oikawa, K.Anzai, F.Takahashi, K.Kajikawa and H.Yamada: *J. JFS*, 81(2009), 283.
- 20) J.Li, M.Wu, J.Hao and A.Ludwig: *Comput. Mater. Sci.*, 55(2012), 407.
- 21) T.Sawada, K.Oikawa and K.Anzai: *Tetsu-to-Hagané*, 99(2013), 135.
- 22) M. Wu, A. Ludwig, A. Kharicha: *Applied Mathematical Modelling* 41 (2017) 102

- 23) Ishida H, Sakamoto K, Nohara M, Oki H and Ohsasa K 2009 Tetsu to Hagane 795 No.1 26
- 24) Flemings M C, Nereo G E 1968 Trans. TMS 242 41
- 25) K. Suzuki and T. Miyamoto: Tetsu to Hagane 59(1973) No.12 1540
- 26) M.Uchimura and S.Ogibayashi: CAMP-ISIJ, 2 (1989), 1269.
- 27) Sato F, Esaka H and Shinozuka K: Tetsu to Hagane 99(2016) No. 2 101
- 28) Sato F, Esaka H and Shinozuka K: Tetsu to Hagane 99 (2013) No. 2 108
- 29) S Natsume: Tetsu to Hagane 103(2017) No.12 738
- 30) E.Niyama, T Uchida, M Morikawa, S Saito: Int. Cast Met. J. 7(1982) , No.3, 52
- 31) Z Ignaszak: ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING, 3(2017), Vol. 17 196-204
- 32) C Zhang, Y Bao, M Wang, L Zhang: ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING, 2(2016), Vol. 16 27-32
- 33) K D Carlson and C Beckermann: Proceedings of the 62nd SFSA Technical and Operating Conference, Paper No. 5.6, Steel Founders' Society of America, Chicago, IL, 2008.
- 34) L Nastac: ISIJ International, Vol. 50 (2010), No. 12, pp. 1829–1834

第2章 特殊鋼のマクロ偏析におよぼす鋼種の影響

2.1 緒言

インゴット casting 法は、大径の製品を製造するのに適した製造方法であるが、大型のインゴットが凝固する過程では例えば表層と中心など鑄型内の位置毎に冷却速度差が生じやすいことから、部位毎の凝固形態の違いによる様々な偏析や欠陥が生じる懸念がある。その一つとしてマクロ偏析がある¹⁾。一般に、合金の凝固過程において固相と液相の間に合金元素分配が生じ、ミクロ偏析が生じた結果、デンドライト樹間に濃化した液相が生成する。圧力勾配や密度差による浮上/沈降など、何らかの外力により濃化液相が別の場所に移動し凝固することで部分的に成分不均一な箇所が生じる。このようなマクロ偏析は、デンドライトアーム間隔に相当する数十から数百 μm の距離での成分の濃淡を生じるミクロ偏析とは異なり、時として数 mm から数十 mm のオーダーで成分不均一が形成されるため、鑄造後の工程における熱処理によって均質化することは困難である。よって、その発生メカニズムを理解し制御することは重要である。第一章でも示したように、大型のインゴット鑄造や連続鑄造において、鋼塊中心において凝固前線がブリッジングを起こすことで、ブリッジングによって空間的に隔離された部位が収縮する際の圧力降下により濃化液相が吸引されることでマクロ偏析が起きると考えられている。インゴット内の凝固プロファイルからブリッジングの発生しやすさを予測するモデルが古くから提案されているが²⁻⁴⁾、実際のブリッジング現象を大型の鑄塊で調査するのは多大な労力を必要とするため、より基礎的な研究目的には小規模な模擬インゴットを用いて研究を行うことは有益である。

ブリッジング現象を実験的に再現する試みはこれまでも行われているが^{5,6)}、近年、佐藤らは実験室規模の小型インゴット（佐藤鑄型）を開発した⁷⁾。佐藤らの Al-Cu 合金を用いた実験では、鑄型中腹に設置したチル（冷やし金）の効果により、その近傍の凝固シェールがブリッジングを形成し、チル内のマッシーゾーンを介した液相の吸引と鑄型下部でのマクロ偏析の形成を確認した。棗らは佐藤鑄型を用いた実験に対して数値シミュレーションを行い、マクロ偏析におけるブリッジングと吸引液相の関係を確認した⁸⁾。さらに馬ら

は、佐藤鋳型に一般的な中炭素鋼(Fe-0.45%C-0.5%Si-0.8%Mn 合金)を鋳造し、チル部によりブリッジングが生じることとその結果マクロ偏析や収縮孔が生成することを示した^{9, 10)}。このように、佐藤鋳型は Al 合金のような低融点合金から、鋼のような高融点合金まで、マクロ偏析現象を再現するための簡便な実験手法として有力であることが示された。一方、マクロ偏析の形成は、合金元素や溶湯の特性に影響されることも知られている¹¹⁾。一部の特殊鋼、例えば Fe-C-Cr-Mo 系高炭素工具鋼では、一般的な炭素鋼に比べて固液共存温度範囲が広く、溶鋼粘度が比較的高いなどの溶鋼特性により、マクロ偏析が顕著になる傾向がある。しかし、これまでの実験的アプローチの多くは、前述のように Al 基合金または低合金鋼に基づいており、炭素以外にも多種類の合金元素を含み、その合金含有量の高い特殊鋼においての研究はあまり行われておらず、マクロ偏析に対する合金組成の影響はまだ十分に知られていない。

そこで本章では、改良した佐藤鋳型を作製し、合金組成の異なるいくつかの代表的な特殊鋼を改良佐藤鋳型に鋳造し、佐藤鋳型実験が合金量の高い特殊鋼に適用可能かを調べるとともに、マクロ偏析に及ぼす合金の種類の影響について基礎的な知見を調査した。

2.2 実験試料および方法

Table 2.1 に実験に使用した鋼の化学組成を示す。Steel A は C を 0.45mass% (以後, mass% は%と略記する) 含有するものであり、一般に広く普及する炭素鋼の JIS S45C に近い組成を模擬すると同時に基準として設定した。さらに Steel B は Cr の影響を助長させる目的で設計したものであり、汎用的な軸受鋼 JIS SUJ2 相当を模擬したものである。Steel C は 8%Cr と 1.8Mo を含有したものであり、実際の製品において高濃度の元素を含有しマイクロ偏析やマクロ偏析の影響が懸念される高炭素冷間工具鋼に相当する鋼を評価できるよう合金設計した。

続いて、佐藤鋳型の改良を検討した。オリジナルの佐藤鋳型は横断面が 50 mm×30 mm からなり、長辺側にのみチルを設けて短辺側は断熱性の高い耐火物とすることで凝固がチ

ル面から 2 次元に進行するように設計されていた⁷⁾。それにより、インゴットの縦断面を凝固進行方向に平行な面で観察することが容易である反面、ブリッジングが発生する領域が横断面長辺方向に平行に線状に生成するため、ブリッジング部内で液相流動が発生する部位の特定が困難であることが課題として挙げられる。加えて、断面積の小さい鋳型を用いた小型実験では工場規模の大型鋳型と比較して冷却速度が大きくなり、凝固組織、特に液相の流動性に大きな影響を及ぼすデンドライトアーム間隔が微細になることで、マクロ偏析挙動が大きく異なる懸念がある。そこで、本研究では、最終凝固部がインゴットの横断面中心に集中するよう、横断面を円形とし、各部寸法についても佐藤鋳型対比で大型になるよう鋳型を設計した。Fig. 2.1 に示すように、リング状の鋳型を 4 つ垂直に積み上げた構成をしており、下から 3 段目の鋳型を鉄製のチルとし、その他はムライト耐火物製としている。積み上げた鋳型の全高は 340mm、内径は 100mm であり、インゴットの重量は上部の押湯部約 6kg を含めて約 30kg である。さらに、1 つの注入管から 4 つの鋳型に分岐して下注ぎ法で鋳造することで、同一条件の試料を 4 つ同時に採取することを可能にした。このことにより、偏析、欠陥形成挙動の再現性の検証が可能となる他、一つの試料を鋳造ままで破壊して組織調査を行い、もう一つの試料を鍛造試験した後に破壊調査を行うことで、空隙の圧着挙動の調査が可能となるように工夫した。

各合金の液相線、固相線を市販の状態図計算ソフト Thermo-Calc^(TM)12)を用いて計算し、目標鋳込み温度は各合金の液相線温度に対して 200 K 高い温度とした。また、鋼種の違いによる影響を考察するため、特に液相の透過率に影響する粘性を、商用の材料物性計算ソフト PMatPro^{®13)}を用いて計算した。

実験は、各試料について、合計約 150kg になるように配合した原材料を真空誘導溶解炉 (VIM) で溶解し鋳湯した。鋳造完了後、まず非破壊による空隙の調査として Steel A のインゴット試料のみについて X 線検査装置(VARIAN 製 M6A)を用いて透過像を撮影した。その後インゴット中心面が明瞭な垂直スライス試料を作製し、光学顕微鏡でマクロ組織とミクロ組織を観察した。特に、ひけ巣については発生位置や形状など詳細に観察した。さらに、溶質の偏析挙動を調べるため、インゴットの中心線に沿っておよそ 25mm 間隔の位置

から約 5g の試料を切り出し，各試料の化学組成を ICP 発光分光分析装置（島津製作所製 ICPV-1017）で測定した。

Table 2.1 Chemical compositions of steel specimens used for experiment and calculated liquidus and solidus temperature for each steel. Casting conditions are also indicated.

				(mass%)		
	Nominal alloy composition			Liquidus	Solidus	Casting super heat
				[°C]	[°C]	[°C]
	C	Cr	Mo			
Steel A	0.45	-	-	1490	1415	200
Steel B	1	1.8	-	1445	1310	200
Steel C	1	8	1.8	1418	1220	200

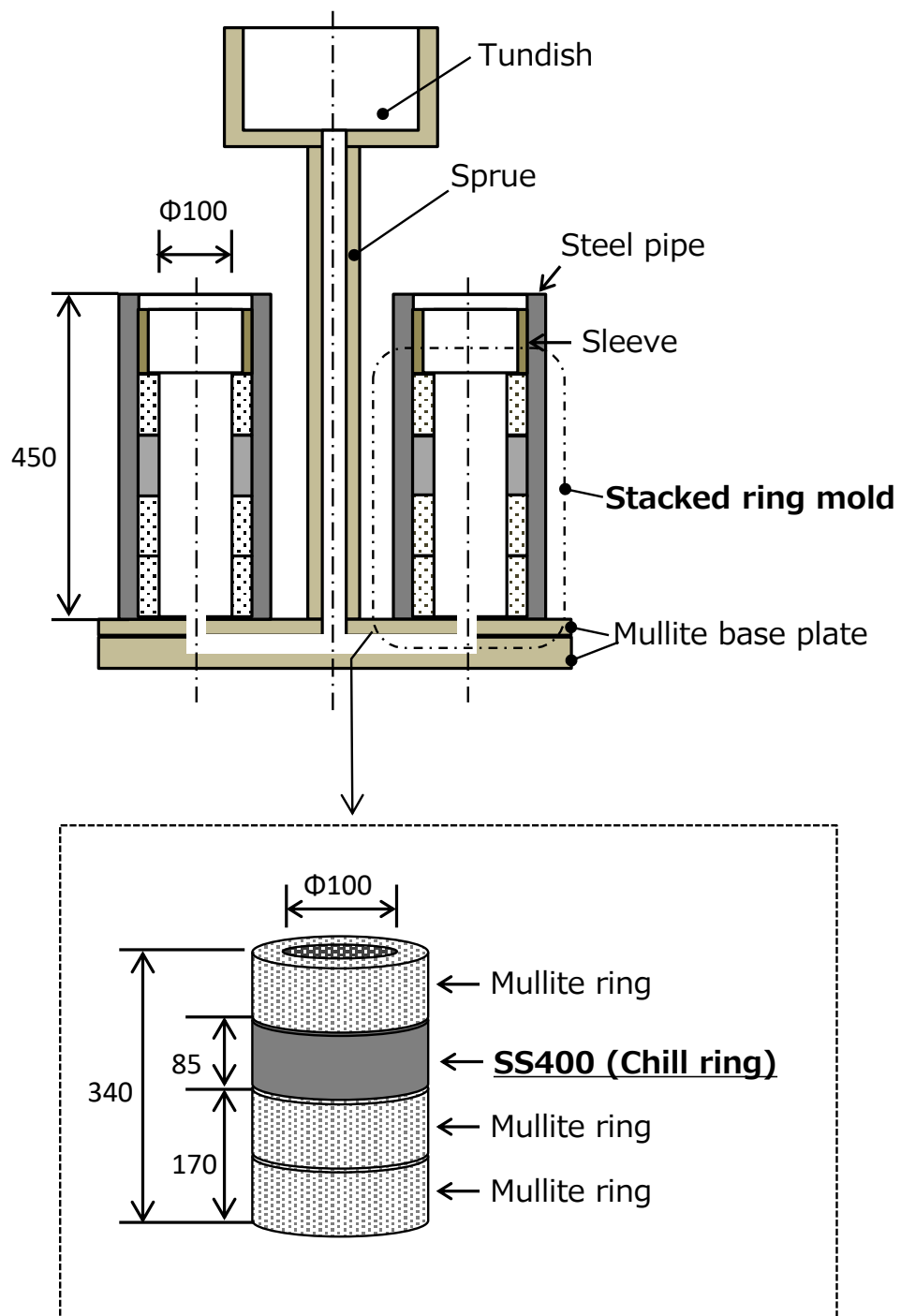
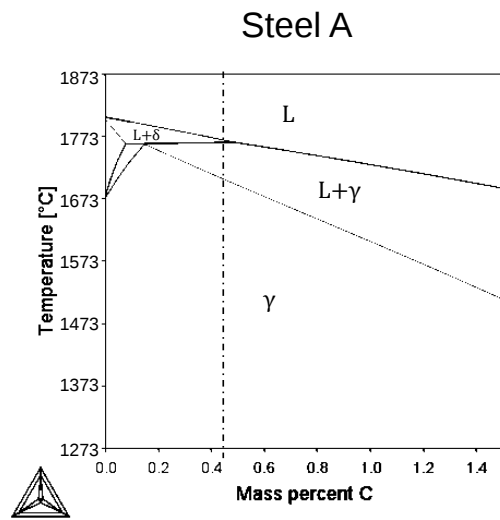


Fig. 2.1 Schematic drawing of bottom pouring casting method and configuration of chill ring equipped crucible.

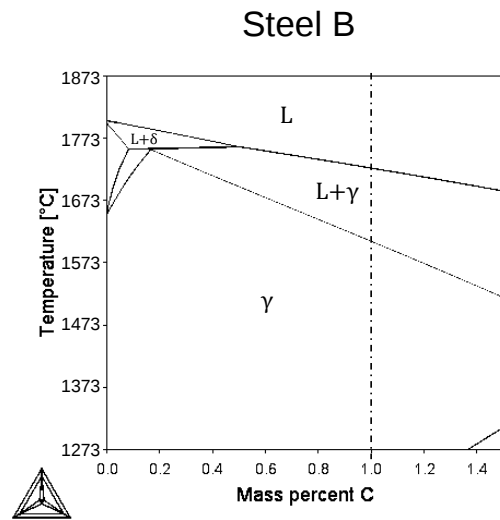
2.3 結果と考察

2.3.1 空隙欠陥の形成およびマクロ偏析挙動

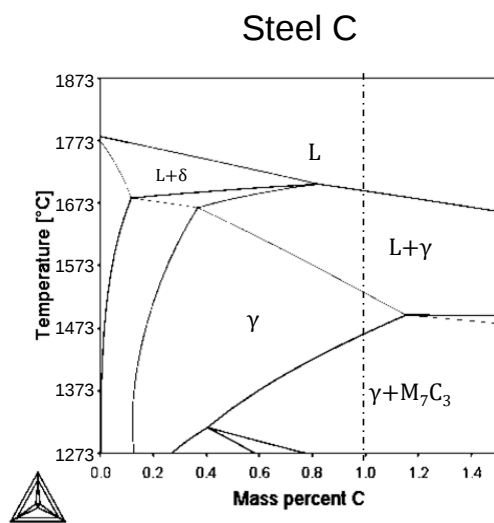
Fig. 2.2 に Thermo-Calc を用いて本供試材の C 以外の元素濃度を固定した擬二元系で計算した平衡状態図を示す。供試材組成の平衡状態での液相線および固相線温度を Table 2.1 にまとめて示すが、合金含有量の増加に伴い液相線、固相線ともに低下し、さらに、固液温度幅は Steel A, B, および C についてそれぞれ 75, 135, および 198 K となっており、合金含有量の多い鋼ほど広い固液温度幅を有している。まず、同一の鑄造試験で得られた 4 本のインゴットの再現性を確認した。Fig. 2.3 に Steel A のインゴット 1 本について、破壊調査前に撮影した X 線透過画像 a) とインゴット中心を垂直断面で切断したマクロ組織 b) を示す。X 線透過像でも内部の空隙が精度良く識別できることが確認できる。Fig. 2.4 に同時に鑄造した Steel A の 4 本のインゴットについて、インゴットの垂直方向中心線を中心として角度 45° おきにインゴットを回転させて撮影した X 線透過像から、インゴットの垂直方向中心線からの空隙欠陥の半径を測定したものを示す。なお、ここでは各インゴットで空隙欠陥が最大径となる高さ同士で比較した。以上の結果から、同一の条件で鑄造されたインゴット内に生成される空隙欠陥の形状には、高い再現性があることが確認された¹⁴⁾。続いて鋼種間の比較を行った。Fig. 2.5 にインゴット中心を通る垂直断面のマクロ構造を示す。どの試料でも、チルリングより下部にひけ巣が発生している。Steel A では、滑らかな紡錘形の空洞が形成され、その上端はチルのほぼ中心から始まっている。Steel B では、微細な空洞が空洞下部に複雑に集合し、上部は平滑な内面であった。Steel C は空隙がより複雑に入り組んでおり、2 次元の切断面では分離しているように見え、すなわち空洞が湾曲しており、上部は比較的単純な形状、下部は複雑な形状で構成されていた。なお、腐食の影響で空洞上部はチルリング中心部まで鋭く伸びているように見えるが、ひけ巣そのものはチルリングの最下部の位置から発生している。これらの空洞の位置および構造は全く異なるものであった。



Estimated
solidification path $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$



$L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$



$L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma+M_7C_3$

Fig. 2.2 Calculated phase diagrams and solidification paths for Steel A to C.

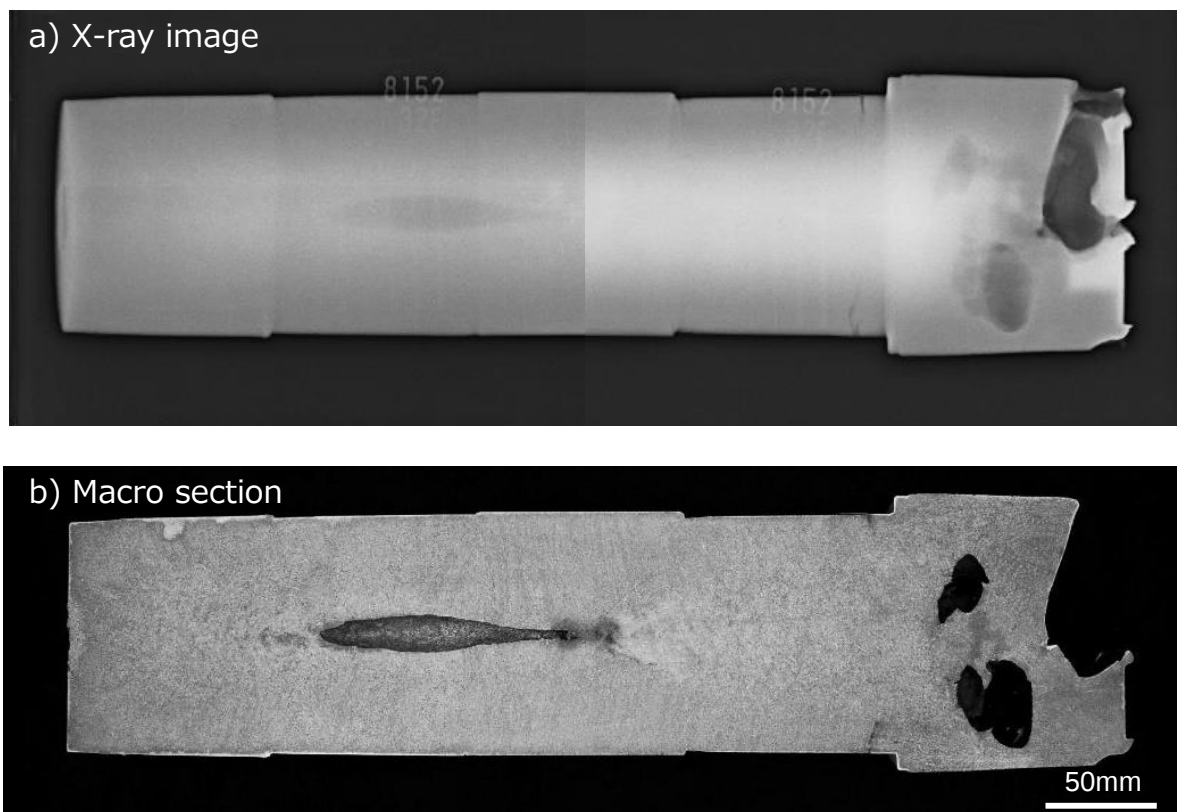


Fig. 2.3 X-ray image and macrostructures of ingot slice in the vertical center plane (Steel A).

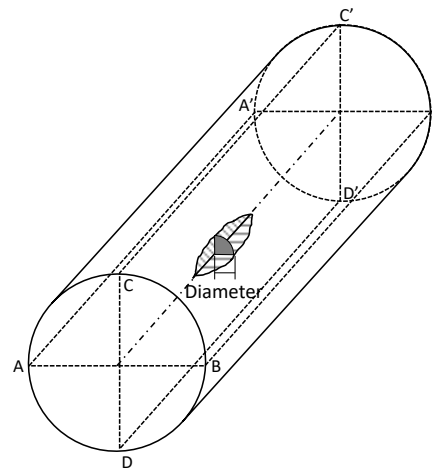
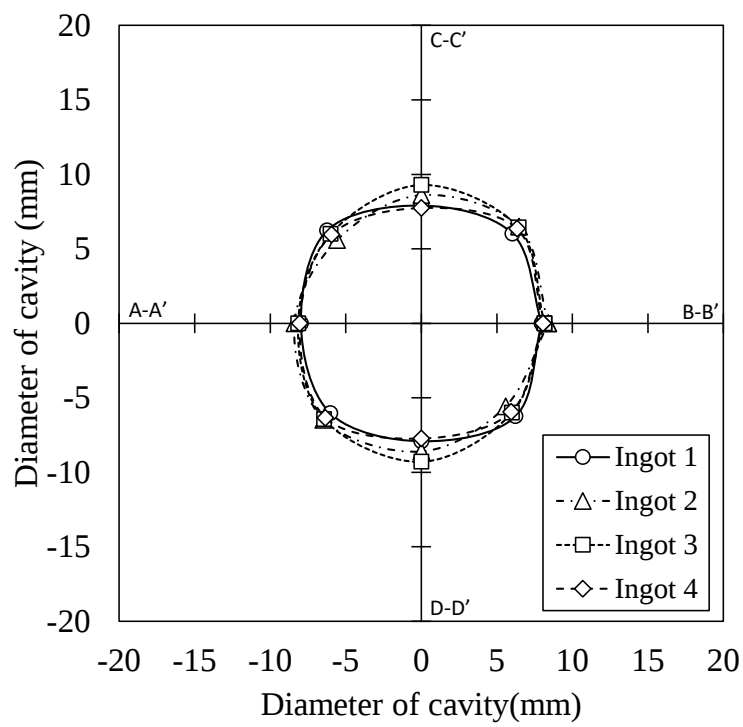


Fig. 2.4 Comparison of diameter of cavities at the largest point in 4 ingots of Steel A.

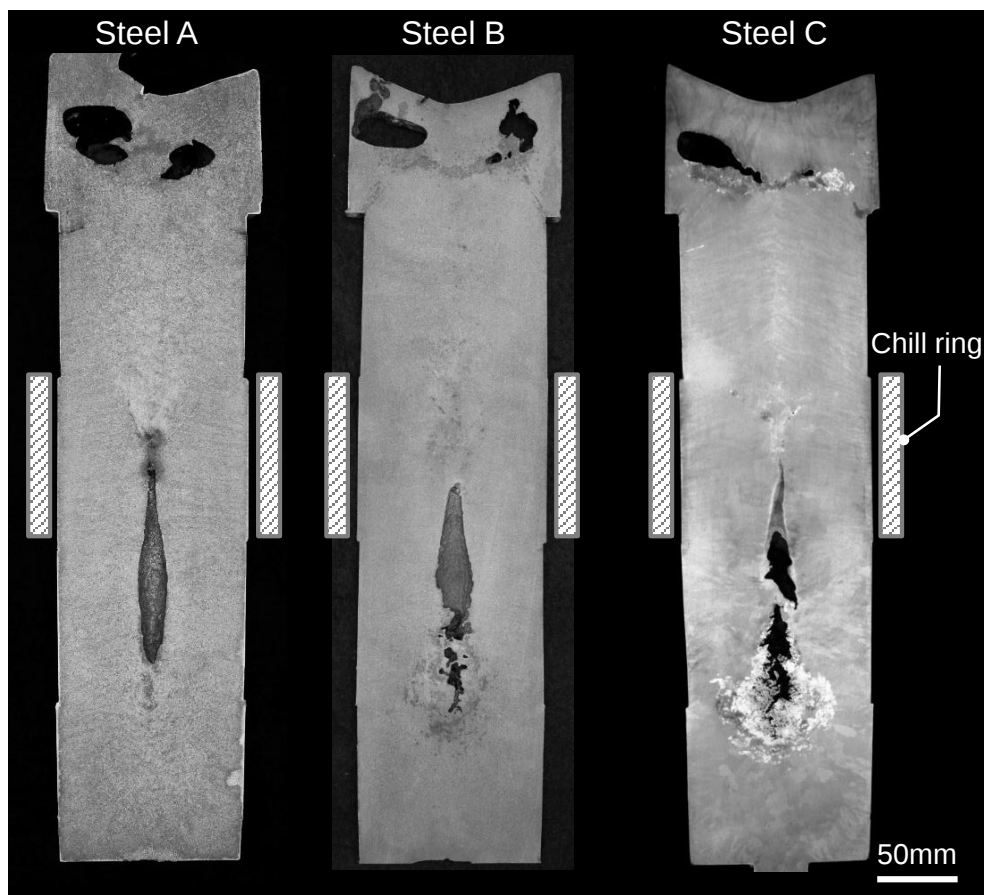


Fig. 2.5 Macrostructures of ingot slice in the vertical center plane.

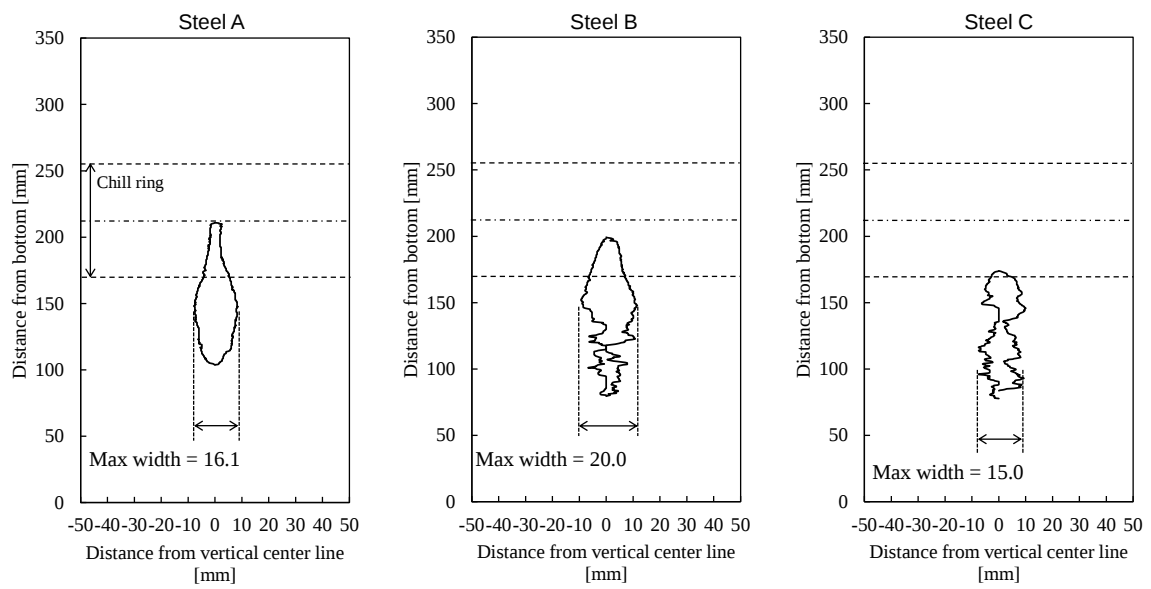


Fig. 2.6 Geometries of shrinkage cavities.

そこで、Fig. 2.5 の画像をもとに空洞の輪郭を画像解析ソフトを用いてトレースし、横幅をより誇張させ、Fig. 2.6 に空洞と鋼との境界線と鑄型内の位置関係を示す。Steel A および B ではチルリングの中心付近から滑らかに空隙が広がり、チルの中心から約 60mm 程度下の位置で最大幅になり、それより下部では Steel A では再び滑らかに幅が減少し、また、Steel B では最大幅となる位置から下部に行くに従い、複雑な形態を取るが、幅は最大幅よりは狭くなっていく。それらと対比して、Steel C では空隙の上部から複雑な形状を示し、明確な最大幅を取る位置は無く上下全体に渡り不規則に幅の増減を示す傾向があった。Fig. 2.7 に空隙の上端および下端の高さを示す。なお、チルリングの中心の高さ位置を 0 とし、下方をマイナスで示している。Steel A では空隙はチルリングの中央付近から生成されているのに対し、Steel B および C では相対的に低い位置から生成が始まり、特に Steel C の空隙の生成開始位置は 3 つの鋼の中で最も低く、チルリングの下端から始まっている。これらのチルリングからインゴット下部の空洞の生成は、鉄製のチル部の冷却速度が周囲のムライト製鑄型よりも局所的に増加し、チル内のブリッジングを伴う凝固不均一の結果、インゴット下部への液相供給が阻害される結果であることを示している。また、初期組成が異なることによりブリッジング形成過程やインゴット下部への液相供給が異なることにより、試料間の空隙の位置や形態に影響したと考えられる。そこで、試料内の溶質分布を調査した。

Fig. 2.8 は鑄塊の垂直中心線に沿った C 濃度の分布を示している。各鋼種で初期濃度が異なるため、グラフには観察位置における濃度を鑄造前の溶鋼組成(C_0)で除した比で示している。また、横軸は試料下部からの長さを示しており、およそ 170~255 mm に破線で示すようにチルが位置している。どの試料でも、チルの中心近傍、空隙の頂部付近で C 濃度が濃くなっており、高いもので $C/C_0 = 1.2$ 程度まで上昇していることが観察された。対照的に、チルの上側の領域で、正偏析が観察された位置の直上における C 濃度は初期組成よりも低く、 $C/C_0 = 0.9$ 程度を示している。インゴットの下部領域では、Steel A の C 濃度分布は他の 2 つの鋼とは異なる挙動を示している。Steel A は空隙の直下では C 濃度は平均組成よりも高い値を示す。

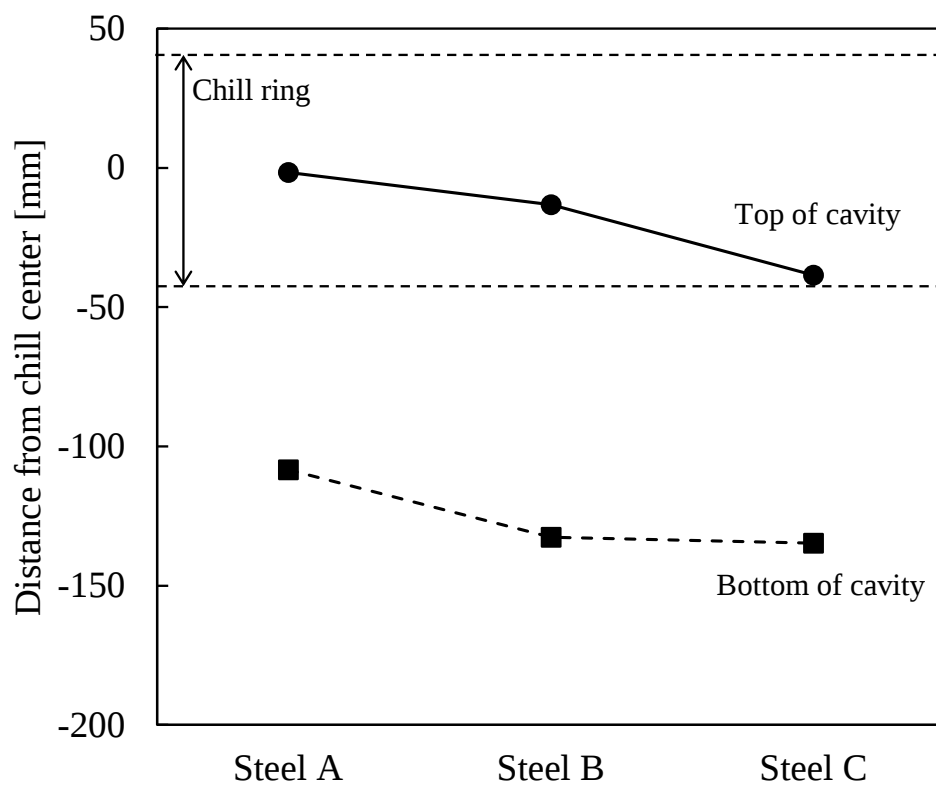


Fig. 2.7 Relative position from chill to shrinkage cavity for each alloy.

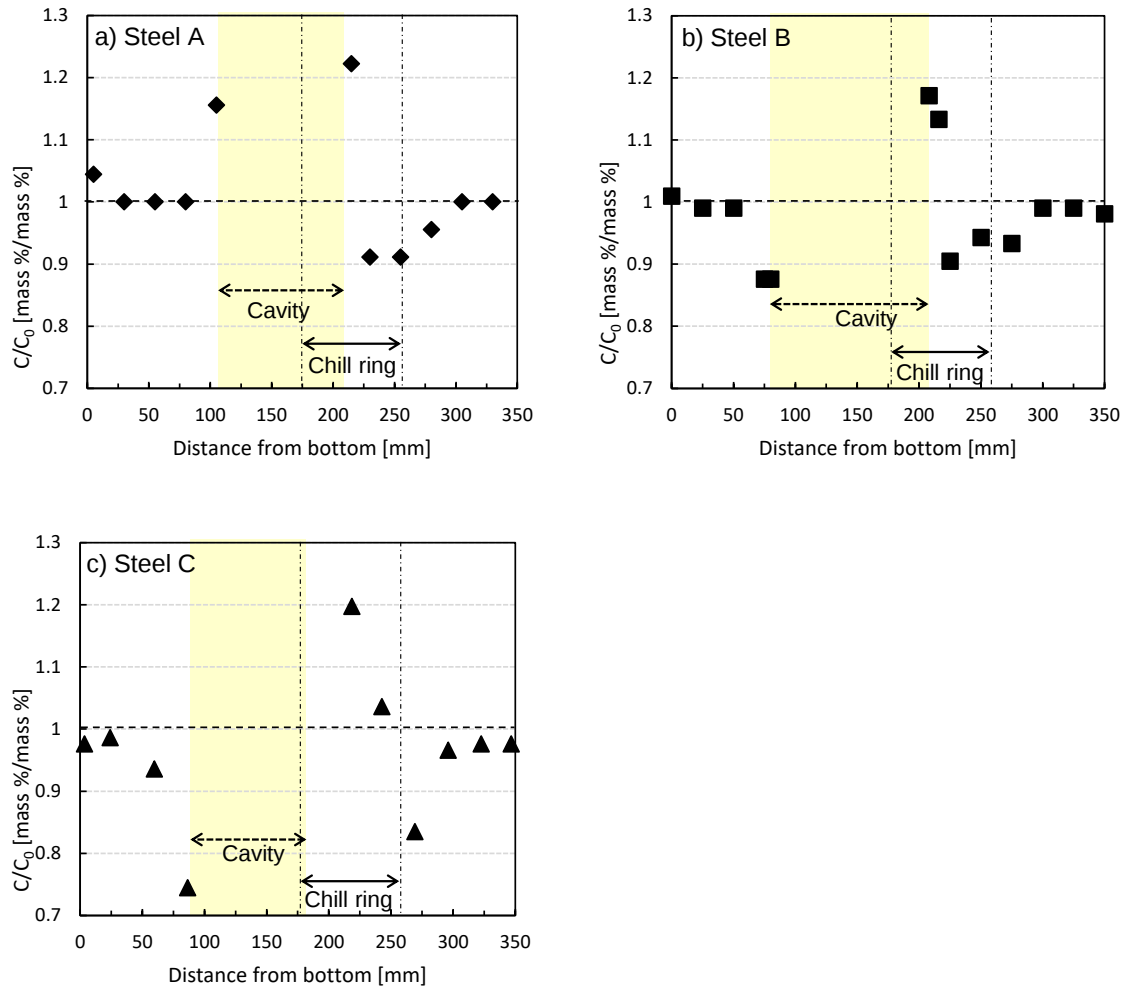


Fig. 2.8 Carbon distribution along the vertical center line of ingot. C/C_0 denotes concentration ratio of carbon, whereas C: Concentration at each sampling position, C_0 : Initial composition.

一方、Steel B および、C は空隙の底部近傍では平均組成よりも低い C 濃度比を示す。いずれの試料もインゴット全体の分析点全体の平均組成を算出したところ、鑄造直前の試料で測定した分析値と変化していないため、インゴット全体で組成バランスが取れていると考えられる。すなわち、およそ鑄型底面から 170~255 mm の高さに設置したチルリング内では、ブリッジング部で液相の透過が制限されると共にマイクロ偏析により液相内に溶質が濃化する。その後のインゴット下部の凝固収縮による負圧により、インゴット上部の濃化液相が吸引されることにより下部へ流動したことによってチル中心の正偏析とその上部の負偏析部を生じると推定される。しかしながら、上述したようにこれらの空隙形態や空隙下部の成分偏析挙動は特に Steel A と Steel B, C では大きく挙動が異なる。そこで、Steel A と C について凝固組織、空隙およびマクロ偏析の更なる比較を実施することとした。

2.3.2 ミクロ組織および状態図計算

Fig. 2.7 に Steel A のインゴットの中心垂直面の各位置におけるミクロ組織を示す。中心の空隙上下の領域を除くほとんどの観察位置で、灰色の γ -オーステナイト相中に白色で示される初晶の δ 相が分散した組織が観察される。また、空隙の上端近傍および下端近傍 (位置 a), f)) は γ 単相組織からなると考えられる。Table 2.2 に各観察位置の分析組成を示すが、インゴット中心線上における空隙の上下位置(位置 a), f)) は初期組成よりも C 濃度が増加している。空隙上下端のそれぞれの高さにおいて、表面近傍 (位置 c), h)) および 1/2 半径位置 (位置 b), g)) の C 濃度は平均組成から変化しておらず、空隙上下に見られる正偏析は径方向の濃化液相流動ではなく、上下方向の流動によるものと推察される。Fig. 2.8 に Steel A における、Fig. 7 の各部位における組成を用いて計算した各温度の平衡相を C を変動させた擬二元系平衡状態図に示す。平均組成では初晶 δ から γ 包晶型凝固であるのに対し、空隙上下の領域 (位置 a), f)) では γ 単相凝固になり、観察結果と一致した。続いて、Fig. 2.9 に Steel C のインゴットの中心垂直面の各位置におけるミクロ組織を示す。チルリング中央下部ではマクロ組織も濃い灰色を示しており、詳細に観察したところ、図 a) に示すように、微細なデンドライトの間に共晶炭化物が顕著に増加している。

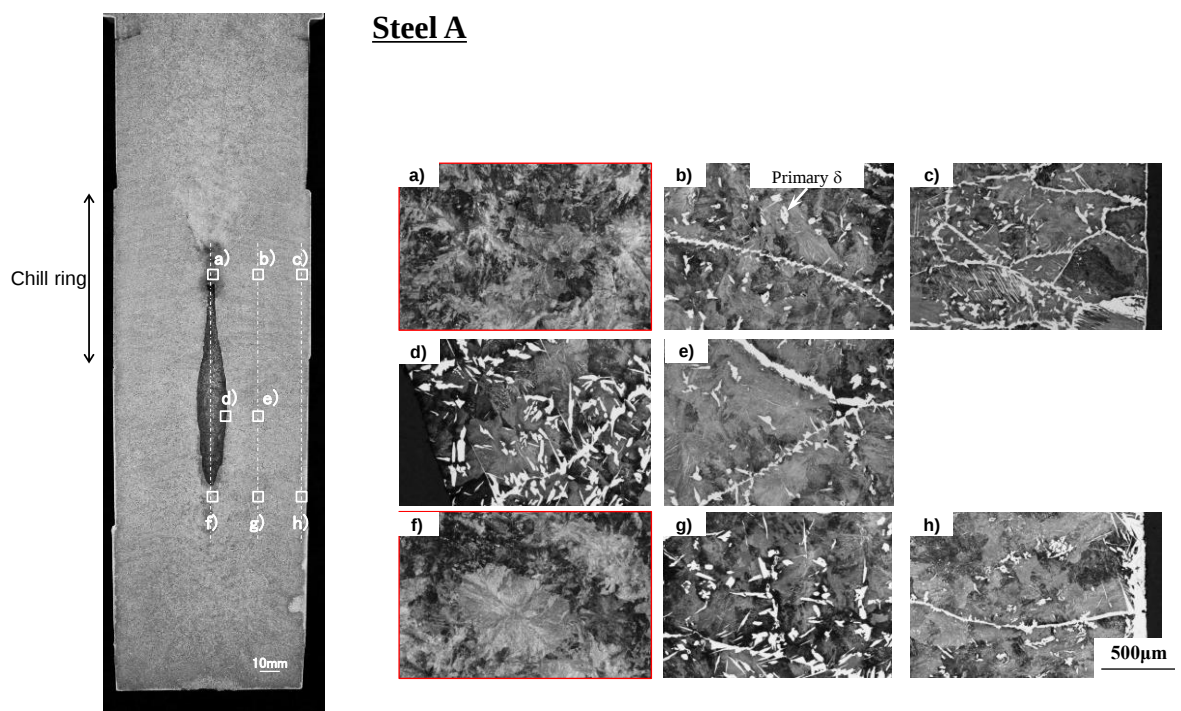


Fig. 2.9 Microstructures of ingot slice of steel A, in the vertical center plane.

Table 2.2 Chemical composition of carbon of each position in steel A specimen.

	Fe	C
Nominal	Bal.	0.45
a)	Bal.	0.52
b)	Bal.	0.47
c)	Bal.	0.45
h)	Bal.	0.45
g)	Bal.	0.46
f)	Bal.	0.55

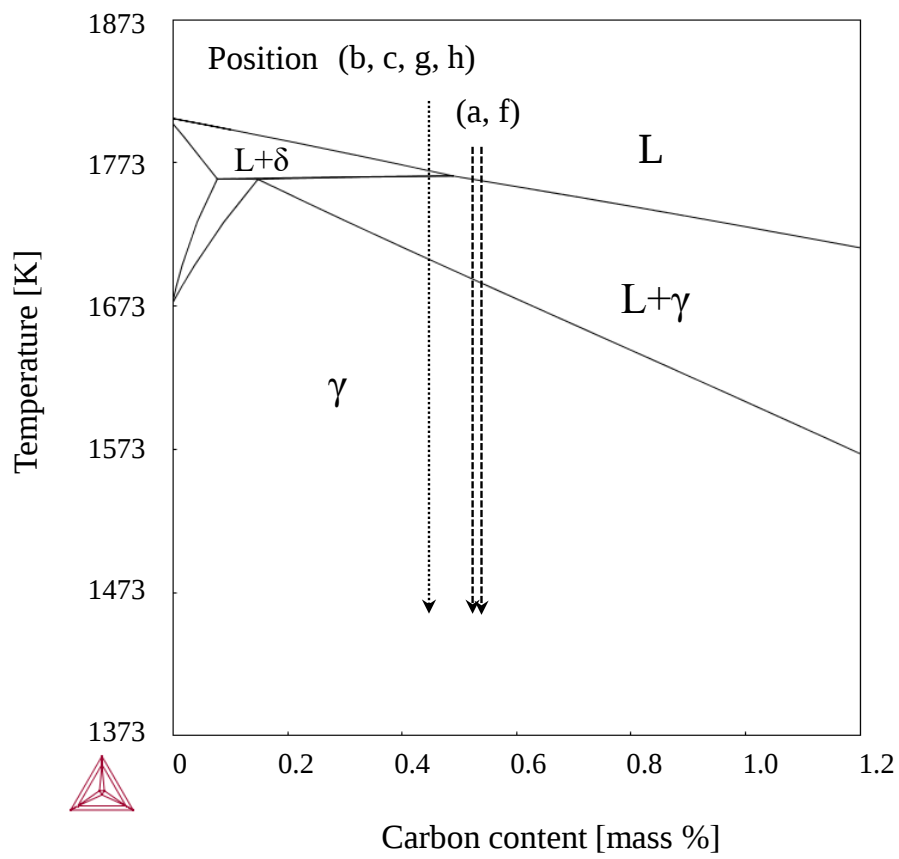


Fig.2.10 Estimated solidification paths for each chemical composition in Table 2.2 (steel A).

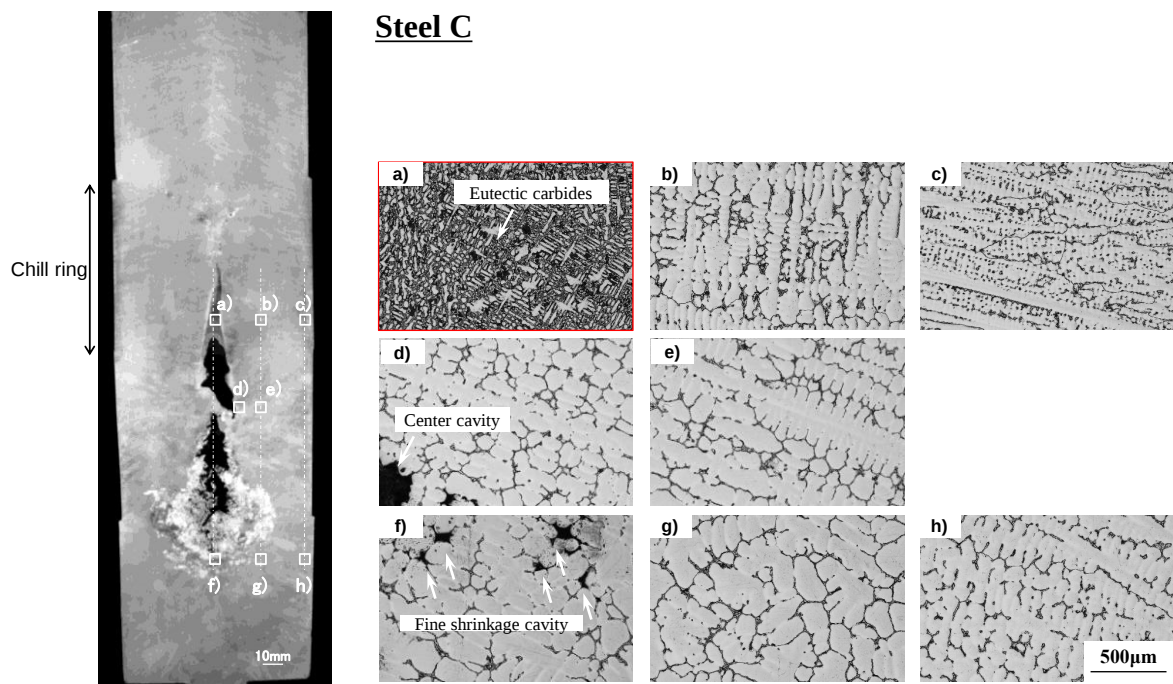


Fig. 2.11 Microstructures of ingot slice of steel C, in the vertical center plane.

Table 2.3 Chemical compositions of alloying elements of each position in ingot of steel C.

	Fe	C	Cr	Mo
Nominal	Bal.	1.0	8.0	1.8
a)	Bal.	1.19	8.7	2.2
b)	Bal.	0.99	8.14	1.85
c)	Bal.	1.00	8.14	1.86
h)	Bal.	1.00	8.19	1.89
g)	Bal.	0.99	7.97	1.74
f)	Bal.	0.74	7.02	1.31

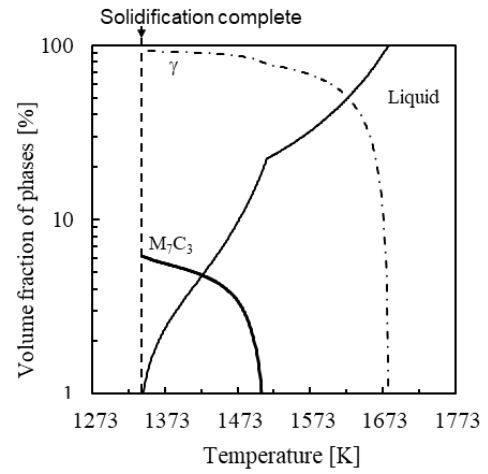
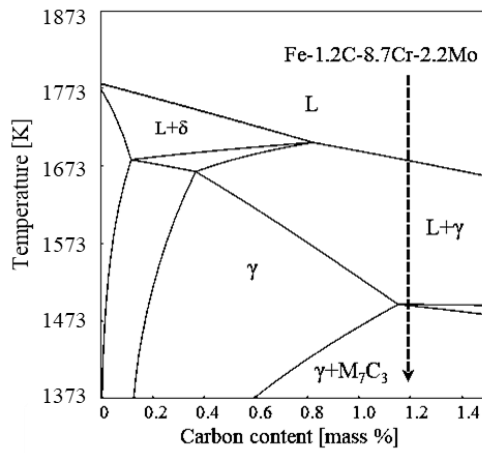
一方, Steel A とは異なり, Fig. 2.6 c) のおよそ 75 mm 位置に示した成分の負偏析が認められた空隙下側は, Fig. 2.9 f) に示すように微細な収縮孔がデンドライト樹間に多数分散している。それ以外の部位では, るつぼ外部から内部へ一様に伸長しているデンドライトと樹間の炭化物が分散していることが確認できる。そこで, Steel C について C, Cr および Mo について濃度を測定し, Table 2.3 に各観測位置の化学組成としてまとめた。空隙直上の位置 a) では, 1.0%C, 8.0%Cr および 1.8%Mo の初期組成に対して, 1.19%C, 8.7%Cr および 2.2%Mo と溶質元素の濃縮が確認され, 一方で空隙の下端側 (位置 f) では 0.74%C, 7.02%Cr および 1.31%Mo と溶質濃度は平均組成よりも希薄であった。空隙上下端のそれぞれの高さにおいて, 表面近傍 (位置 c), h) および 1/2 半径位置 (位置 b), g) の C 濃度は Steel C の平均組成の 1.0mass% とほぼ等しかったことから, すなわち空隙の上下で見られる正/負の偏析は, Steel A と同様に径方向の液相流動ではなく, 上下方向の流動によるものと推察される。Steel C は Fig. 2.2 Steel C で示したように, 初期組成の平衡状態図からは晶出炭化物は生成しないため, デンドライト樹間に観察される晶出炭化物はマイクロ偏析によりデンドライト樹間に生成しているものと考えられる。それを確認するために, それぞれの観察部位の組成を用いて Thermo-Calc により平衡状態図とともに固相内無拡散を仮定とした Scheil のモデル¹⁵⁾を用いた計算を行った。Fig. 2.10 は Table 3 の各組成での C 濃度を x 軸とした擬二元系の平衡相図計算と Scheil モデルにより算出した温度と各組織の体積割合との関係をまとめた結果である。ほとんど初期組成と差異が認められなかった b), c), g), および h) の位置については, 初期組成を用いた代表的な計算結果を示す (Fig. 2.10 2))。初期組成では, 平衡凝固では共晶炭化物は形成されないと予測されたが, 図の右列に示した Scheil モデルを用いた計算では, γ の生成とともに, およそ 1500 K から M_7C_3 の生成が計算され, マイクロ偏析が共晶炭化物の形成を誘導することが示された。a) の位置では, 平衡状態図上でも液相から共晶反応により炭化物が晶出する組成であることが確認でき, Scheil モデルからも同様におよそ 1500 K から M_7C_3 の生成が計算される。しかし, Scheil モデルにより予測される炭化物量は, 平均組成 (位置 b), c), g), h) の 4 vol % に対して a) の位置では 7 vol % と顕著な増加が推測される。

Position

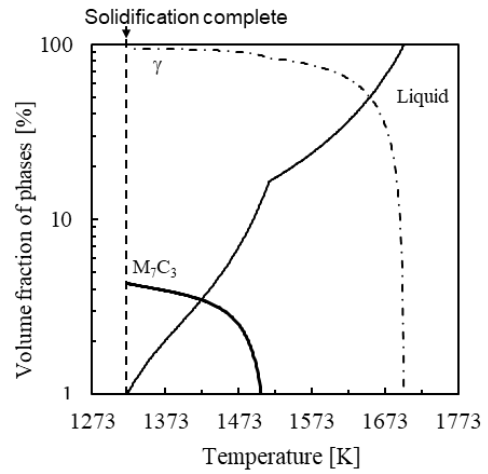
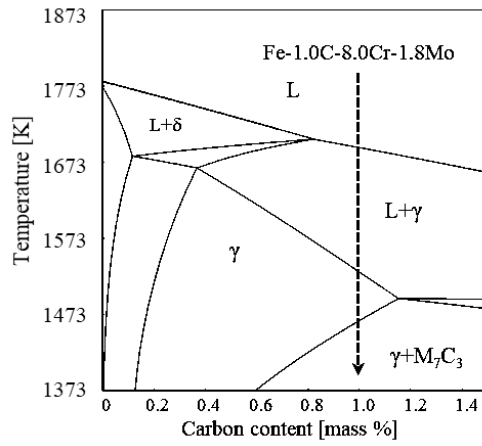
Equilibrium phase diagram

Scheil-Gulliver calculation

1)
a



2)
b,c,g,h



3)
f

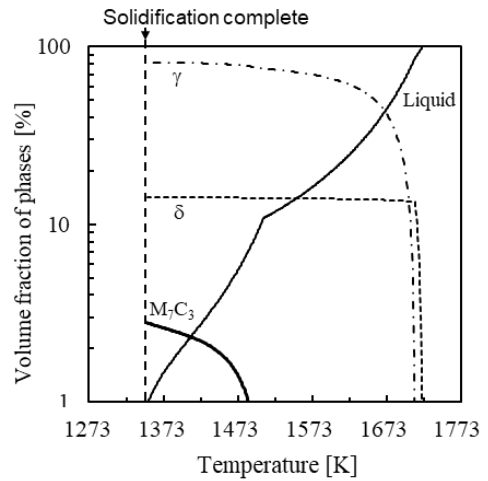
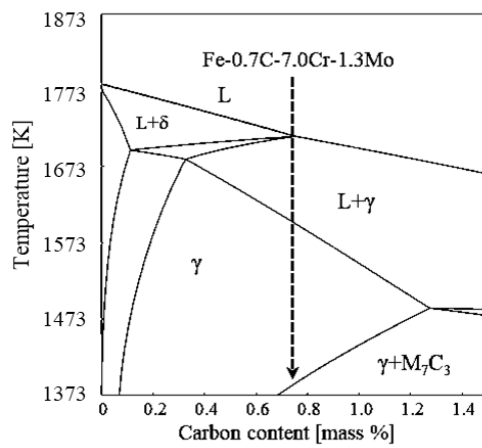


Fig. 2.12 Equilibrium phase diagrams (left) and Scheil-Gulliver calculation (right) for position a 1), nominal composition (represents position b, c, g, h) 2), position f) 3) for Steel C.

すなわち、溶質濃度の高い液相がこの領域に巻き込まれ、最終凝固時に共晶炭化物が多量に析出したと考えられる。これらの結果は、チルがインゴット下部の不均一凝固を誘発し、その結果圧力勾配が発生し、濃厚液相の吸引によって正偏析が生じることを示唆している。

次に、鋼種の違いにより偏析や空隙欠陥の形態に差異が見られた理由を考察する。Fig. 2.13 に、三種類の合金について Thermo-Calc を用いて計算した各温度の固相率と、JmatPro を用いて計算した液相の粘度を併せて示す。平衡状態図上から算出される、Steel A, Steel B, および Steel C の固液共存温度幅はそれぞれ 75 K, 135 K, 198 K であった。三種類の合金は同一の形状、材質の鋳型に鋳造しているため、インゴット内での凝固中の温度分布に大きな差はないとすると、凝固中のある時点における固液共存領域、つまりマッシーゾーンの大きさは合金の固液共存温度幅が大きいほど、すなわち Steel A, Steel B, Steel C の順に広がると考えられる。Fig. 2.3 および Fig. 2.4 で示したように、合金量の多い鋼ほど空隙の生成位置はチルから離れインゴット下方寄りとなった。これは固液共存温度幅が大きいほど、チル内のマッシーゾーンが広く、チル上方から下方へ液相が供給されやすいためと推測される。また、合金量の多い鋼ほどインゴット下部に形成される空隙欠陥の形状は複雑なものへと変化した。これは凝固の進行に伴いチル内のブリッジング部の固相率が増加しインゴット下部への液相供給が困難となった時点におけるインゴット下部に残された固液共存領域の大きさが大きいほど、より複雑な形態となることを示唆している。

一方、インゴット下部の凝固収縮により圧力勾配が生じた際の液相の流動が Darcy の法則¹⁶⁾に従うと仮定すると、液体の圧力勾配(∇p^l)と液体の平均流速(v)の関係は式(2.1)で表される。

$$v = -\frac{K}{\mu^l} \nabla p^l \quad (2.1)$$

ここで、 μ^l は液体の動粘度、 K は透過率である。

Fig. 13 に示す通り、凝固中、すなわち固相率が 0 より大きく 1 以下の範囲における液相の粘性は、Steel A と Steel B はおよそ 6.1 mPa・s から 6.3 mPa・s の範囲にあるが、Steel C

では $6.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ から $6.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であり、Steel A、Steel B と比較して液相粘性が高い。Steel C は最も固液共存域が広いが、液相の粘性も高いため、これらの影響を切り分けて検証する必要がある。そこで次章以降では、合金組成として Steel C を選定し、ブリッジング部の透過率 K の影響をより詳細に調査することとした。

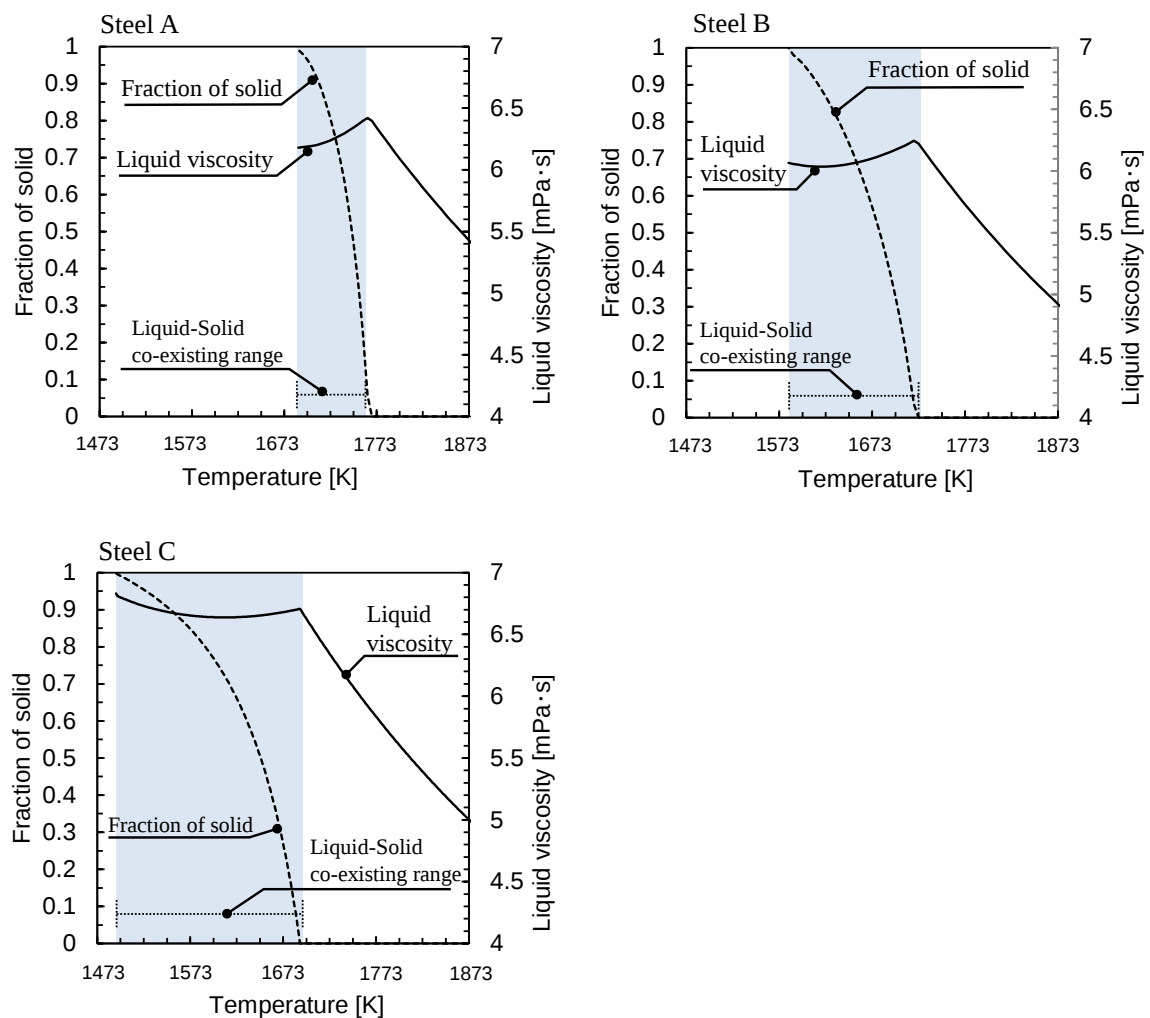


Fig. 2.13 Solid fraction and viscosity of liquid phase at each temperature during solidification for Steel A to C.

2.4 結言

改良した佐藤鋳型を用いた実験を特殊鋼のマクロ偏析現象の解明に適用できるか調査するため、ムライト製の鋳型の中央部に鉄製のチルを有する実験用鋳型を作製し、各種特殊鋼を鋳造し、空隙やマクロ偏析の形成に及ぼす合金の種類の影響を調べた。本章で得られた結果は以下の通りである。

- (1) 収縮による空隙欠陥は、いずれの試料でもチル下部の領域に形成された。しかしながら、鋼種によって空隙の形態および発生位置は大きく変化した。
- (2) Fe-0.45% C 炭素鋼(Steel A)では、空隙は単純で滑らかな紡錘形であったが、Fe-1% C-1.8% Cr 軸受鋼(Steel B)および Fe-1% C-8% Cr-1.8% Mo 高炭素工具鋼(Steel C)では、より複雑な形状の空隙が形成された。合金量の多い鋼ほど、空隙の生成位置はチルから離れインゴット下方寄りとなった。いずれのインゴットにおいてもチルの中心付近に正偏析が生じ、その位置よりも上に負偏析が生じるという傾向は同様であるが、偏析の程度は A, B, C の順に軽微であった。
- (3) どのインゴットでも、チルの中心近傍、収縮孔の直上付近で炭素量が濃化しているのが観察された。
- (4) 各部位の状態図計算より、Steel A においては平均組成部の δ - γ 包晶型凝固から、正偏析部において γ 単晶凝固へと変化していることが確認された。また、Steel C では正偏析部において共晶型の炭化物が生成し、平均組成部よりも炭化物量が増加していることが確認された。
- (5) 空隙の生成と濃度変化の結果は、チルがインゴット下部の不均一凝固を誘発し、その結果として圧力勾配が発生し、濃化液相の吸引により正偏析が生じたことを示唆している。

参考文献

- 1) M C Flemings: *ISIJ international* 40(2000) No.9 833
- 2) K. Tashiro, S. Watanabe, I. Kitagawa and I. Tamura: *Tetsu to Hagane* 67(1981) No.1 104
- 3) H. Yamada, T. Sakurai, T. Takenouchi and Y. Iwanami: *Tetsu to Hagane* 73(1987) No.14 1706
- 4) K. Kinoshita, H. Kitaoka, S. Okano, and T. Emi: *Tetsu to Hagane* 65(1979) No.13 1868
- 5) H. Ishida, K. Sakamoto, M. Nohara, H. Oki and K. Ohsasa: *Tetsu to Hagane* 795(2009) No.1 26
- 6) M. C. Flemings, G. E. Nereo 1968 *Trans. TMS* 242 41
- 7) K. Suzuki, T. Miyamoto: *Tetsu to Hagane* 59(1973) No.12 1549
- 8) F. Sato, H. Esaka and K. Shinozuka: *Tetsu to Hagane* 99(2016) No.2 101
- 9) J. Ma, M. Miou, H. Esaka, K. Morishita and H. Miyahara: *ISIJ international* 63(2023) No.7 1122
- 10) J. Ma, S. Iwakiri, K. Morishita and H. Miyahara: *ISIJ international* 63(2023) No.7 1137
- 11) Y. Natsume, 2017 *Tetsu to Hagane* 103 No.12 738
- 12) <https://thermocalc.com/products/thermo-calc/>. Accessed: 2024-7-2.
- 13) <https://www.usi-asia.com/jmatpro/index.html/>. Accessed: 2024-7-2.
- 14) M. Tsuji, A. Sugino & T. Okajima: Proc. 71th Jpn. Jt. Conf. Technol. Plast., (2020), 107.
- 15) E. Scheil, Z., *Metallkd.*, 34(1942), 70
- 16) Darcy, H.: *Les fontaines publiques de la ville de Dijon* (1856).

第3章 特殊鋼のマクロ偏析におよぼす凝固条件の影響

3.1 緒言

第2章では、製造工程で品質に著しく影響を及ぼすマクロ偏析について、一般的な Fe-0.45% C 炭素鋼、1.8% Cr 軸受鋼および Fe-1% C-8% Cr-1.8% Mo 高炭素工具鋼と、ムライト製の鋳型の中央部に鉄製のチルを備えてブリッジングを誘発できるように改良した佐藤鋳型を用いて解析した。その結果、収縮による空隙欠陥は、いずれの試料でもチル下部の領域に形成されるが、鋼種によって空隙の形態および発生位置は変化することを示した。このとき Fe-1% C-8% Cr-1.8% Mo 高炭素工具鋼のように合金量の多い鋼ほど、空隙の生成位置はチルから離れインゴット下方寄りとなり、複雑な形状の空隙が形成されることを明らかにした。さらに、チルの中心近傍、収縮孔の直上付近で炭素濃度が濃化していることを示し、これにより本来、Fe-0.45% C 炭素鋼においては初期組成の δ - γ 包晶型凝固であるものが、正偏析部では γ 単晶凝固へと変化することを明らかにした。通常、例えば冷間加工用工具鋼のような市販の高合金鋼はその元素の種類が多くまた初期組成濃度が高いため、このような製品をインゴット鋳造するためにはさらなる詳細な調査が必要である。

冷間加工用工具鋼は、冷間プレス用金型鋼、各種冷間加工用工具の材料として使用されている。冷間工具鋼では、凝固時に形成される一次炭化物が硬さと耐摩耗性に重要な役割を果たすが、大きな一次炭化物は靱性と被削性を低下させる。8Cr 系工具鋼 (Fe-1mass%C-8mass%Cr-2mass%Mo (以降、mass%は%と略記する)) は、JIS SKD11 (Fe-1.5%C-12%Cr-1%Mo) から C と Cr の含有量を最適化して開発されたもので、硬さと靱性のバランスが良い¹⁻³⁾。8Cr 鋼は C 含有量が少ないため、一次炭化物は SKD11 より微細であるが、マクロ偏析により合金濃度が不均一になると粗大な炭化物が生成し、靱性や被削性等の特性を劣化させる可能性がある。一般に冷間ダイス鋼の製造にはインゴット鋳造が選択される。自動車ボディパネルのプレス用大型金型などの素材を製造するためには、大径のインゴット鋳造が必要であるが、大径インゴットではマクロ偏析や炭化物の粗大化が起こりやすい。これまでマクロ偏析現象の理論的な解説が行われているとともに⁴⁾、実用面では、マクロ偏析や鋳

造欠陥はインゴットケースの形状や押湯の設計が大きく影響するため、インゴット形状から凝固プロファイルを予測し偏析を制御する試みが行われてきた^{5,6)}。また、マクロ偏析の形成は合金元素や鑄造される溶融金属の物性に影響されることが知られている⁷⁾。第2章において解析したように、8Cr鋼は一般的な炭素鋼に比べて固液共存温度範囲が広いため、マクロ偏析が顕著になる傾向がある。また、マクロ偏析が液相の吸引に深く関係していることは一般に知られており、凝固中において、液相の移動にはデンドライト組織内の液相の透過率が大きく影響している⁸⁾。一般に固相中を流れる液相の透過率には Kozeny と Carman らの理論式^{9,10)}が良く知られているが、さらにデンドライト樹枝の形態、すなわち1次アームや2次アーム間隔の影響を考慮した透過率の予測式がいくつか提唱されている¹¹⁻¹⁹⁾。第2章において、チルリングを有し、ブリッジングを誘発させる改良型の佐藤鑄型を用いることにより、比較的小型の鑄型でも大型品と同様の特殊鋼のマクロ偏析、鑄造欠陥の形成が再現できる可能性が示唆された。佐藤鑄型におけるマクロ偏析現象には、中央チル内のブリッジング部における透過率が大きく関与していると考えられるが、チル部のデンドライト形態が変化した際の偏析に及ぼす鑄型の大きさの影響は調査されていない。

そこで本章では、特に偏析元素が多く、マクロ偏析への影響が顕著な8Cr鋼に着目し、佐藤鑄型の大きさを相似形で変化させた2種類の鑄型と、同形状の鑄型で鑄型材質を変更することで凝固速度を変化させたものを用意し、鑄型内における凝固速度を変化させ、それに伴うマクロ偏析挙動への影響を調査した。

3.2 実験試料および方法

Table 3.1 に実験に用いた試料の組成を示す。代表的な8Cr系工具鋼の組成を基に Fe-1.0%C-8.0%Cr-1.8%Mo-0.2%V を目標組成として配合したもので、第2章で用いた試料 Steel C と同じ成分のものである。また、後述するように3つの鑄型を用いてそれぞれ異なる溶解ロットで鑄造したので各鑄型から得られた試料の成分結果にわずかに差があるが、いずれの試料も化学組成はほぼ同一となり、目標組成どおりであった。Fig. 3.1 は実験用鑄型の概略図であるが、基本となる設計は第2章で用いた改良型佐藤鑄型と同様のものとなる。

Table 3. 1 Chemical compositions of samples (mass%)

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
A	Bal.	0.99	0.90	0.40	7.99	1.79	0.19
B	Bal.	1.00	0.90	0.39	7.99	1.81	0.20
C	Bal.	1.00	0.89	0.40	8.00	1.79	0.20

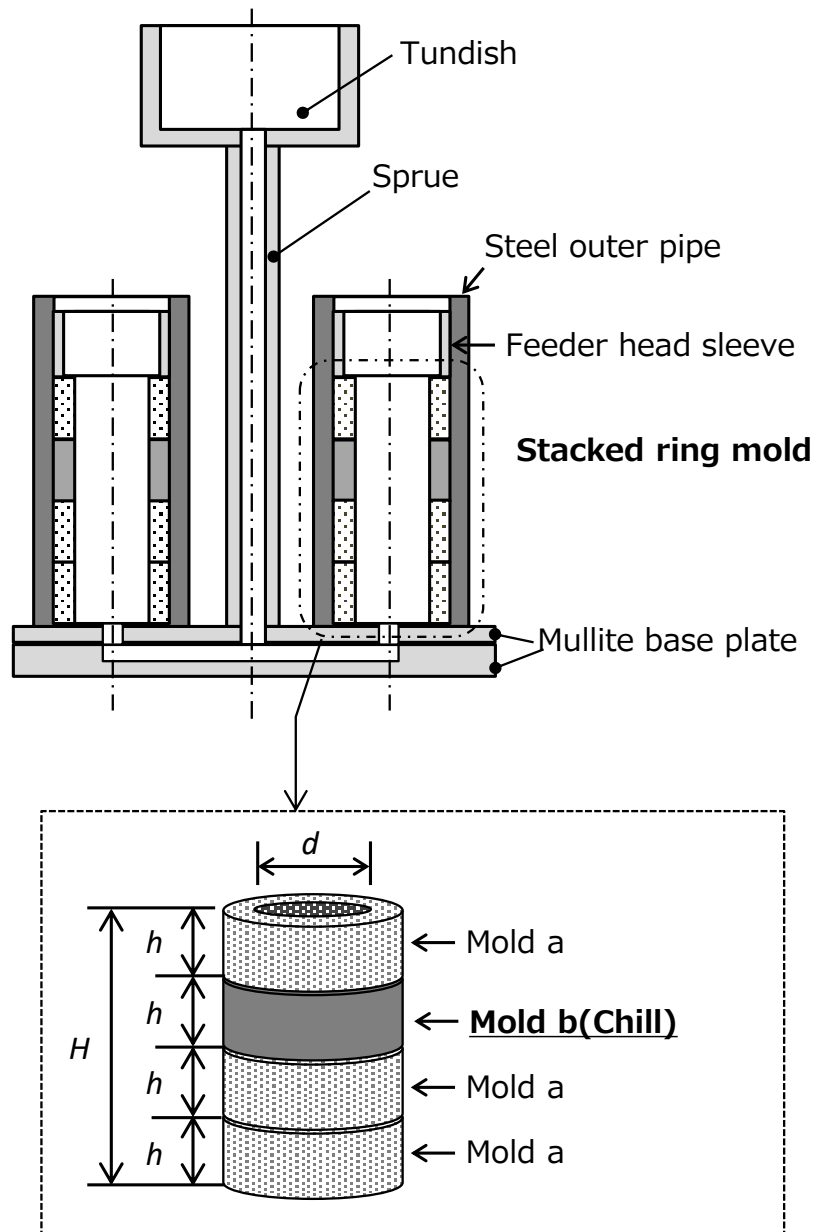


Fig. 3.1. Schematic drawing of bottom pouring method and experimental mold.

リング状の鋳型が垂直に 4 段積み重ねられており、下から 3 段目にチル効果のある鋳型本体と別材質のリングがある。マクロ偏析挙動に対する冷却速度の影響を調べるため、Table 3. 2 に示すように寸法と材質の組み合わせが異なる 3 種類の鋳型を設計した。鋳型 A は第 2 章で用いたものと同じものであるが、鋳型 B および C は鋳型 A と相似形のまま各部寸法を縮小したものである。鋳型 B と C の内径は 60 mm、全高は 200 mm となっており、鋼材を鋳造するとインゴット重量は上部の約 1 kg の押湯部と併せて約 5 kg となる。マクロ偏析に及ぼす冷却速度の影響を調査する目的で、鋳型 C は鋳型 B と同形状のまま各部材質を変更した。Table 3. 2 に各鋳型の寸法、材質とともに熱伝導率も示す。鋳型 A および B がムライト製の鋳型と鉄製のチルの組み合わせであるのに対して、鋳型 C では多孔質状の断熱性耐火物を鋳型に用いて、チル部をムライト製セラミックスとした。そのため鋳型 C の熱伝導率はチル部でもその他の場所でも鋳型 A および B の約 1/10 となっている。各試料は真空誘導溶解炉（VIM）で溶解した後、インゴット鋳型に下注ぎ法で鋳造した。鋳型 B および C の鋳造温度は液相線温度に対して 220 K 高い温度と設定したが、これは鋳造温度を液相線温度に対し 200 K 高く設定した鋳型 A の実験と比較して、相対的に小さい鋳型の実験では溶解量が少ないため、熱容量が少なく湯道等における熱損失が大きいことを考慮した。鋳造後、鋳塊の中心面の垂直スライスを作製し、光学顕微鏡でマクロ組織とミクロ組織を観察した。試料内部の偏析を調べるために、インゴットの垂直中心線に沿ったいくつかの位置から約 5 g の試料を切り出し、各試料の化学組成を ICP で測定した。組織中の合金元素の分布は EPMA で観察した。さらに、市販の鋳造シミュレーションソフト Thercast^{®20)}を用いて各鋳型における液相率などを推測し、冷却過程と凝固組織との関連性を評価した。

Table 3. 2 Material, dimension and heat conductivity of molds

Sample ID.		A	B	C
<i>Dimension</i> [mm]	d	100	60	60
	h	85	50	50
	H	340	200	200
<i>Mold</i>	<i>Mold a</i>	Mullite	Mullite	heat insulator
<i>material</i>	<i>Mold b</i>	Steel (SS400)	Steel (SS400)	Mullite
<i>Thermal conductivity</i> κ ; [W/m · K]	κ_a	4.2	4.2	0.46
	κ_b	51.6	51.6	4.2
	κ_b/κ_a	12	12	9.1

3.3 実験結果および考察

3.3.1 マクロ組織および成分偏析

Fig. 3.2 に各鋳型に設置した熱電対により測定した温度の時間推移を示す。インゴット B が最も冷却が早く、液相線から固相線間の平均冷却速度はおよそ 1.1 K/s であった。インゴット C はインゴット B と同一のサイズでありながら熱伝導率の小さい鋳型材質を使用したため冷却速度は最も小さく、平均冷却速度は 0.22 K/s となり、サイズの大きいインゴット A の平均冷却速度 0.28 K/s よりもさらに小さいものであった。Fig. 3.3 に各インゴットの中心線垂直断面のマクロ組織を示す。鋳型 A 試料では、空隙の生成開始位置はチルリングの下端から始まり、空隙の上部から複雑な形状を示し、上下全体に渡り不規則に幅の増減を示している。鋳型 A と鋳型材質が同一でサイズを縮小した鋳型 B では、鋳型 A と同様にチルの下部に大きな空隙が生成した。A および B 両試料ともに、空隙は上下 2 つの領域に分かれている。上側には比較的単純な形状の一つの大きな空隙が形成されており、その上端はチルの中心付近から始まっている。一方、下側は上側の空隙と比較して複雑に入り組んだ形態をしている。しかし、インゴット C ではインゴット A, B に見られた大きな空隙は存在せず、微細な空隙が集合した領域がチルの下部に生成した。これらの結果は、鋳型 B, C においてもチルがインゴット中央部の冷却速度を部分的に上昇させてブリッジングを誘発することで、インゴット下部への液相の供給を妨げ、その結果、インゴット下部に空隙が形成されることを示しているが、鋳型の熱伝導を極端に小さくした鋳型においては空隙形成が抑制されることを示している。続いて、インゴットの形状は濃度分布にも影響を及ぼすと考えられる。そこで、各試料について中心線に沿って数 mm ごとに各元素の濃度を分析した。Fig. 3.4 は、インゴット A および B において、各合金元素の偏析率の分布をインゴットの垂直中心線に沿って示したものである。なお、鋳型 A と B は長さが異なるが相似形であるため、x 軸は全長に対する底部からの距離の比率で表しており、チルリングは点線で示すように約 50~80%に位置していることになる。また、y 軸は偏析の割合として、分析値を初期組成で除した C/C_0 を用いている。両試料とも、収縮キャビティ上部のチルリング中央付近で C、Mn、Cr および Mo の濃化が観察された。C と Mo の偏析比 C/C_0

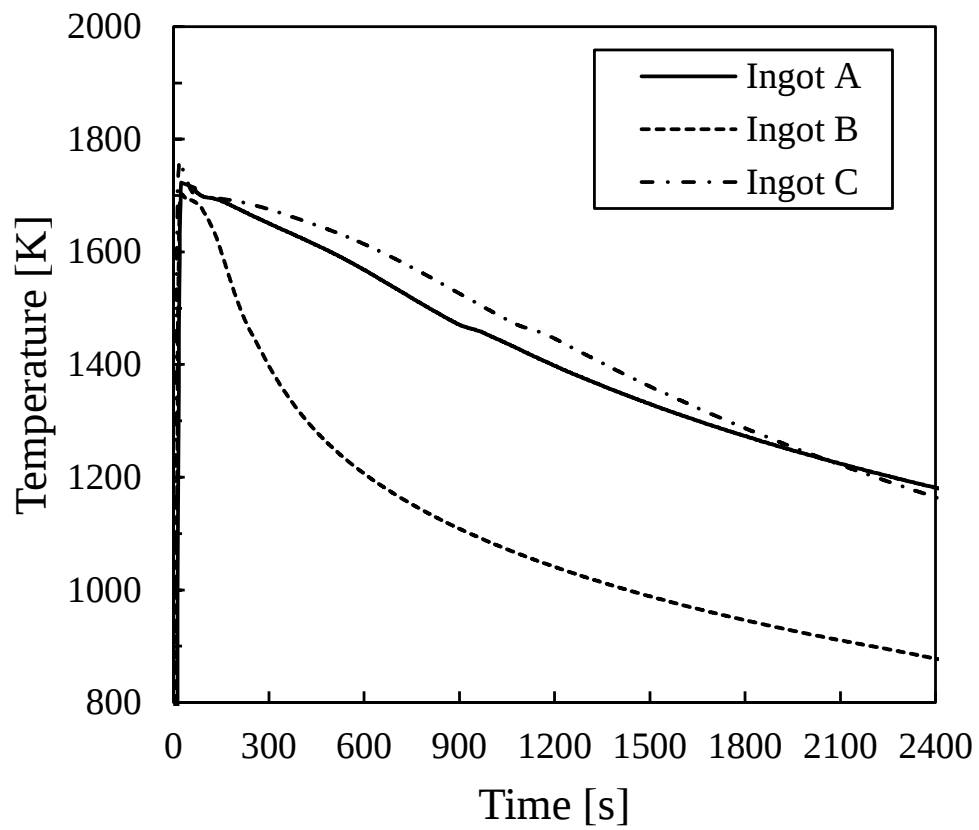


Fig. 3.2. Comparison of temperature curve cast into mold A, B and C.

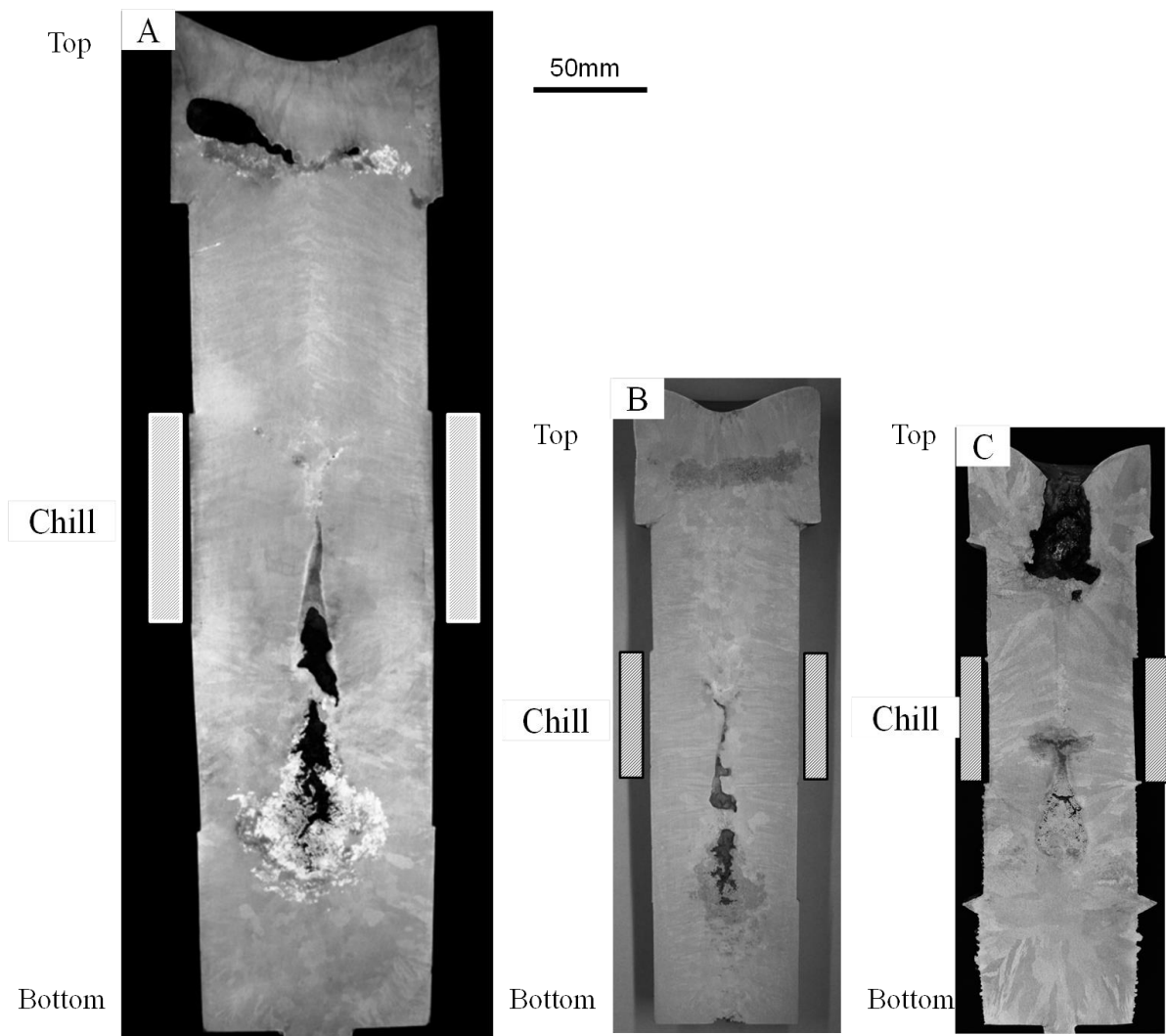


Fig. 3.3. Macrostructures of ingot slice in the vertical center plane.

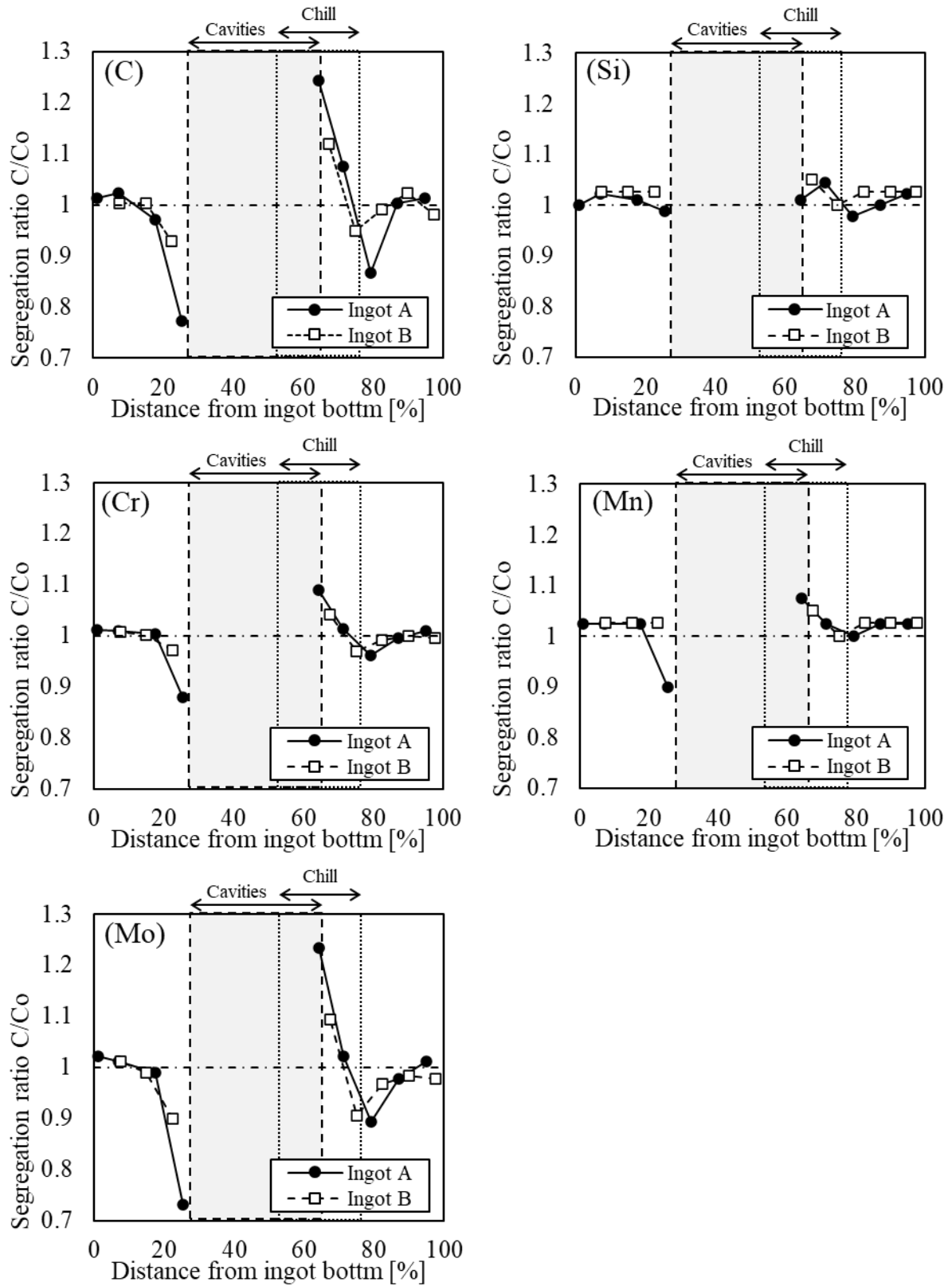


Fig. 3.4. Concentration of alloy elements along the vertical center line of ingot. C/C_0 denotes concentration ratio, whereas C: Concentration at each sampling position, C_0 : Initial concentration.

は、インゴット A では最大 1.2 以上であった。一方、チルよりやや上側では、これらの元素の負の偏析が観察された。また、複雑に入り組んだ空隙が集合している空隙下部の底面においても、負偏析が観察された。例えば、C の偏析比は空隙下部で 0.75 程度であり、インゴット A 中では最も低い値を示す部位であった。一方、Si の偏析比はインゴット全体で 0.98~1.05 の範囲にあり、どの測定点でも他の元素に比べて 1 に近い値であった。Fe-C-Cr-Si 合金中の Si の分配係数は、比較的合金の化学組成が近い Fe-1.4C-1Si-5 or 15mass%Cr 合金ではほぼ 1.0 であると報告されている²¹⁾。したがって、この合金においても、Si の分配係数は、ほぼ 1 に近いと推察される。この実験における Si の低い偏析率の変化は、分配係数によるものと推察した。他の元素についても同様の仮定が可能であり、合金元素間の偏析率の差は分配係数の差の影響と考えられる。以上のように、A および B の各インゴットの底部から頂部にかけての偏析率の分布プロファイルは、絶対値以外は非常に類似していた。しかし絶対値を比較した場合、インゴット A における偏析比は、どの測定点でもインゴット B の偏析比よりはるかに大きい。このことから、インゴット A と B は空隙の大きさや形状がほぼ同様にも関わらず、溶質成分の偏析の程度には差があることを示している。すなわち、チルリングを備えた鋳型を用いた場合、空隙の生成はチルリングとそれ以外の鋳型からの凝固速度の差で決まるが、溶質元素の濃度分布は鋳型の大きさや、それに伴う冷却速度 (Fig. 3.2) の影響を受けると推定される。そこで、インゴット C による試料も含めて、Fig. 3.5 にインゴット縦断面中心線上の C の濃度分布をまとめたものを示す。三種類のインゴットを比較すると、いずれのインゴットにおいてもチルの中心付近に正偏析が生じ、その位置よりも上に負偏析が生じるという傾向は不変であるものの、インゴット C が最も偏析が軽微であり、小さな空隙が分散している領域全体でわずかな正偏析を示している。インゴット C には大きな空隙は無いが、インゴット A,B の空隙下部に認められる負偏析はインゴット C においても相当する領域にわずかに認められた。これらの結果から、インゴットの大きさが変化してもチルリングや鋳型そのものの素材が同じで相似形であれば空隙の生成は極めて類似する。一方、チルリングおよび鋳型の熱伝導率が低く、チルリングと鋳型の凝固速度の差が減少すると空隙も小さくなる。

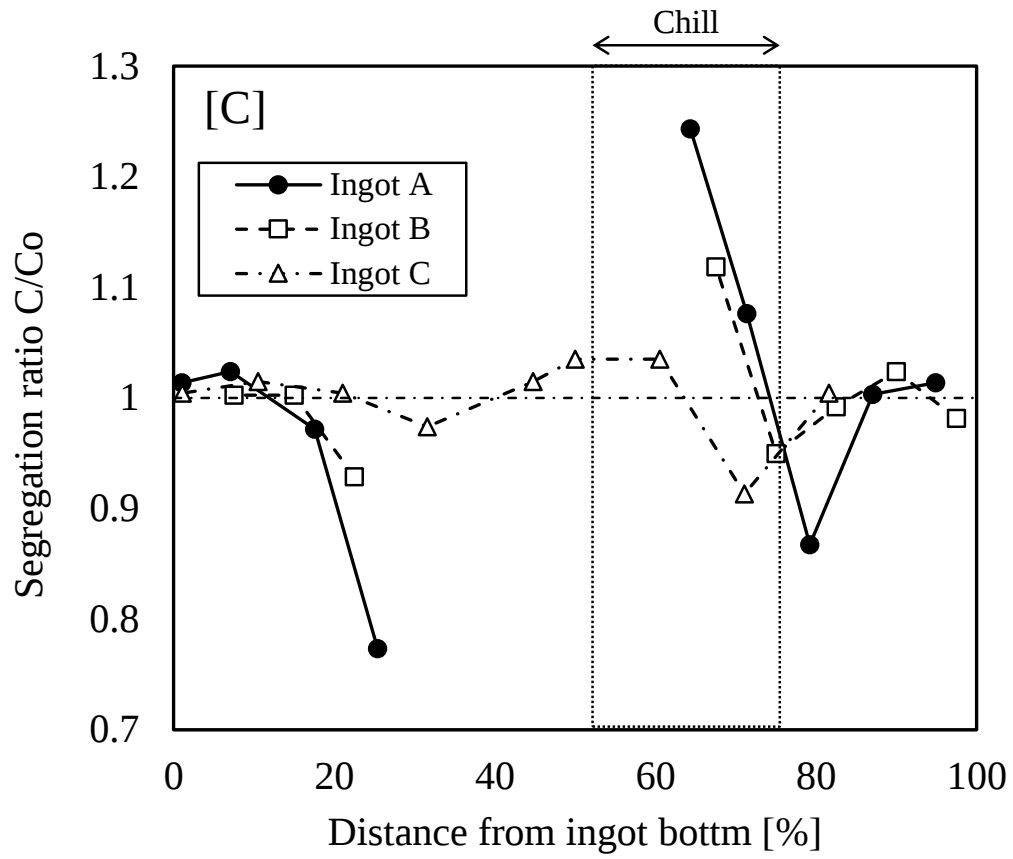
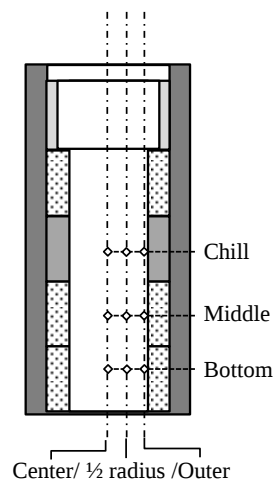


Fig. 3.5. Carbon concentration along the vertical center line of ingot. C/C_0 denotes concentration ratio, whereas C: Concentration at each sampling position, C_0 : Initial concentration.

さらに、液相の対流や吸引により生ずると考えられる濃度分布の程度は、大型で冷却速度が低い鑄型ほど助長されると考えられる。

3.3.2 ミクロ組織およびデンドライト形態

Fig. 3. 6、3.7 および 3.8 にインゴット A、B および C 各鑄塊の縦断面における各位置の組織を示す。注湯後は溶鋼の凝固は鑄型内表面から中心に向かって進行したと考えられる。Fig. 3. 6 に示すように、インゴット A ではチルリング中央下部では、領域 a) に示すように微細なデンドライトの間に共晶炭化物が顕著に増加している。一方、試料下部からおよそ 25% の位置の負偏析が認められた領域 g) では微細な収縮孔がデンドライト樹間に多数分散している。それ以外の部位では鑄型外部から内部へ一様に伸長しているデンドライトと樹間の炭化物が分散していることが確認できる。Fig. 3. 7 は最も冷却の速いインゴット B であるが、鑄型表面に近い領域ではデンドライトが不明瞭であり、チル晶が生成しているものと考えられるが、その他のインゴット試料では表層付近からデンドライト成長が見られる。鑄型材質が同じインゴット A と比較すると、チルの高さ中心、1/2 半径位置においてはデンドライト樹枝の成長方向は鑄型側面に対してほぼ垂直であり、この部分において熱流束はほぼチルの鑄型側面に垂直な方向に沿っていると考えられる。インゴット底部に近い領域では、デンドライトの伸長方向はインゴット中心に向かい上方向に角度を持っている。これは、底部では溶鋼が鑄型側面と底板の 2 方向から冷却されると考えられるためである。A および B の鑄塊試料を対応する領域で比較すると、インゴット A のデンドライトはインゴット B のデンドライトよりも粗い。これは、鑄塊の直径が大きい鑄型の方が溶湯の熱容量に比べて溶湯-鑄型の境界面積が小さくなるためと考えられる。チルリング内のデンドライトアーム間隔は、インゴット B が全インゴット試料の中で最も微細である。この結果は、チルリングの影響だけでなく、Fig. 3. 2 に示したインゴットサイズによる冷却速度の違いがデンドライトサイズに影響していることを示唆している。



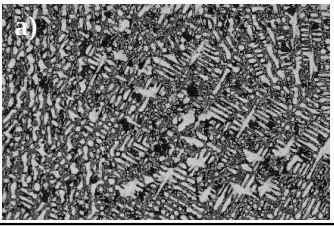
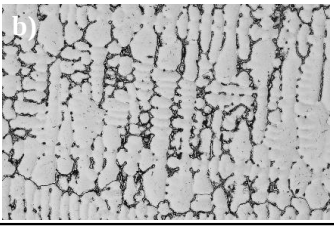
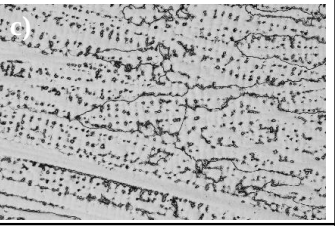
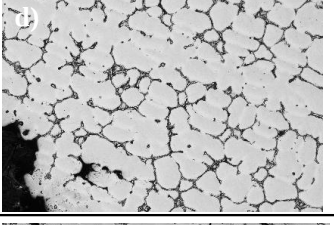
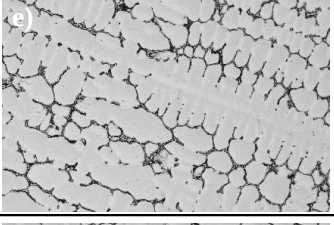
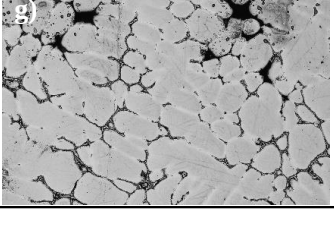
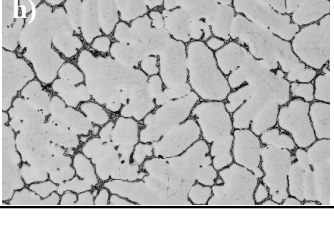
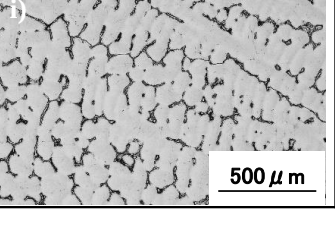
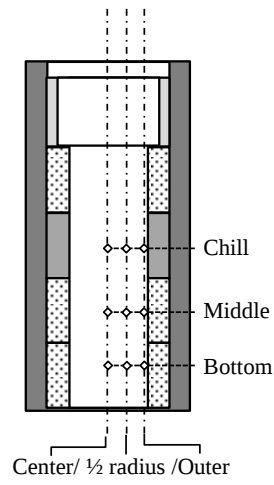
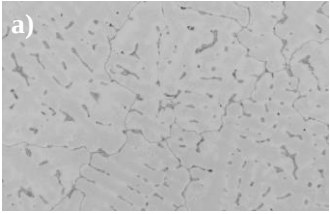
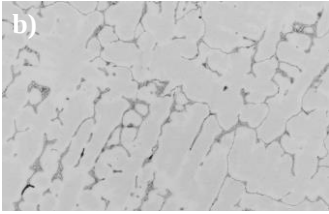
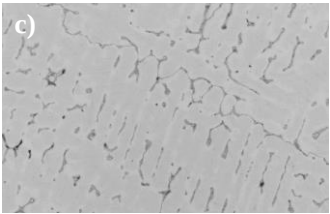
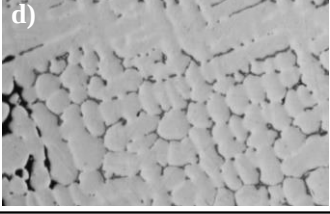
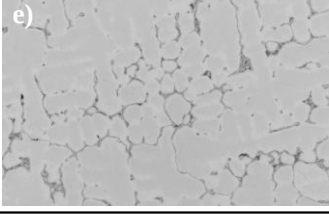
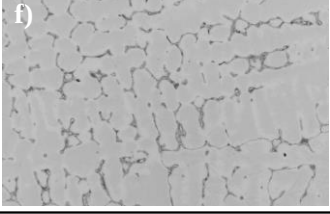
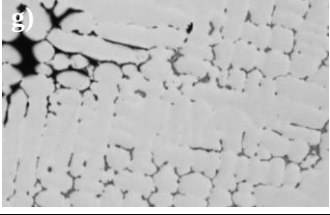
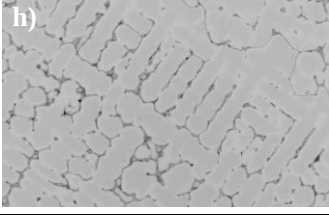
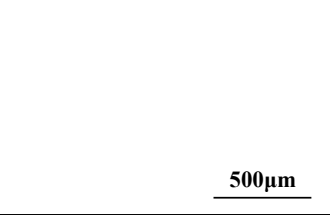
	Center	1/2 radius	Outer
Chill			
Middle			
Bottom			

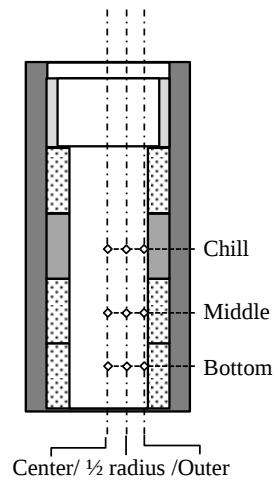
Fig. 3.6. Microstructures of ingot A on the vertical center plane.



	Center	1/2 radius	Outer
Chill	a) 	b) 	c) 
Middle	d) 	e) 	f) 
Bottom	g) 	h) 	

500μm

Fig. 3.7. Microstructures of ingot B on the vertical center plane.



	Center	1/2 radius	Outer
Chill			
Middle			
Bottom			

Fig. 3.8. Microstructures of ingot C on the vertical center plane.

さらに、Fig. 3. 8 はインゴット C の各領域における凝固組織であるが、インゴット A および B に認められたデンドライト成長の指向性はやや不明確となり、全体として粗大なデンドライトアーム間隔である。これは、冷却速度が三種類の鋳型内で最も遅いことに加えて、インゴット A よりも小径であるので鋳型表面から中心に向けた温度勾配が小さくなるためにデンドライト成長方向がランダムになっていると推察される。そこで、冷却条件とデンドライト間隔との関係性を調査するため、各位置のデンドライトアーム間隔を測定し、同じく熱電対で測定した冷却速度と比較した。Fig. 3. 9 は、二次デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係を示している。一般に、二次デンドライトアーム間隔は冷却速度の $-1/3$ 乗に比例する。回帰直線を当てはめると、二次アーム間隔 λ_2 と冷却速度 V の関係は次式のようになる：

$$\lambda_2 = 52.4V^{-0.275} \quad (3.1)$$

インゴット A のチル内の二次アーム間隔のプロット（□印）は回帰直線より低い。この領域は大きな偏析が観察されたチルリング中心部に隣接している。溶質濃度の増加により二次デンドライトアーム間隔が減少する^{22, 23)}ことが報告されており、その領域の間隔が比較的小さいのは偏析の影響と考えられる。Fig. 3. 6 a)に示すように、合金元素の濃度が大きい鋳塊 A のチルリング半径方向中央かつ高さ中央部では、非常に微細なデンドライト組織間に粗大な共晶炭化物が著しく増加しているのが確認できる。チル内の同じ高さで半径 1/2 部では、より微細な炭化物がデンドライト間領域に分散している。Fig. 3. 10 はインゴット内の空隙の上面側と下面側で、鋳型表面から中心に向かって共晶炭化物の面積率を示したものである。インゴット A のチル部では、共晶炭化物の面積率が表面では 2Area%と低いが、中央の空隙直上で約 18%と大きく増加している。それと比較して、インゴット B のチル中心でも同様に共晶炭化物の増加は認められるものの、その面積率は約 3 %とインゴット A と比較して少ない。一方、インゴット C ではチル中心の共晶炭化物面積率は同試料の他の部位とほぼ同程度であった。Fig. 3. 11 にインゴット A のチル部および 1/2 の高さの凝固組織を示したが、炭化物は、デンドライト成長中の溶質元素のミクロ偏析によって、デンドライト間隙で形成されている。

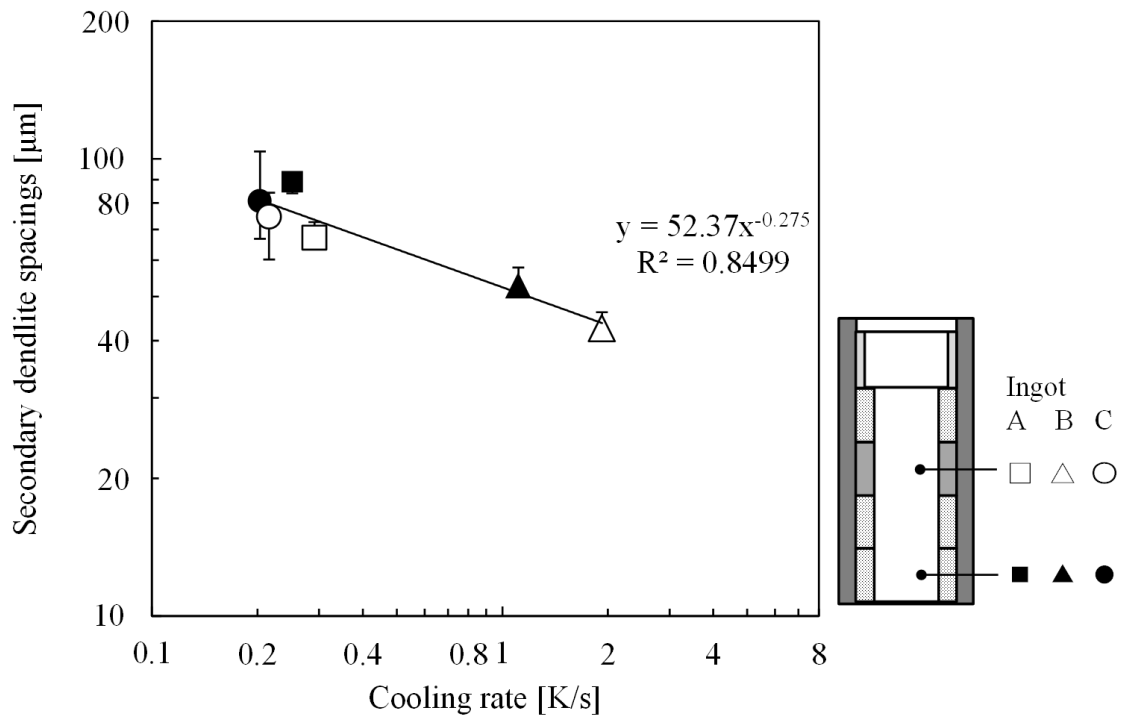


Fig. 3.9. Relationship between secondary dendrite arm spacing and cooling rate.

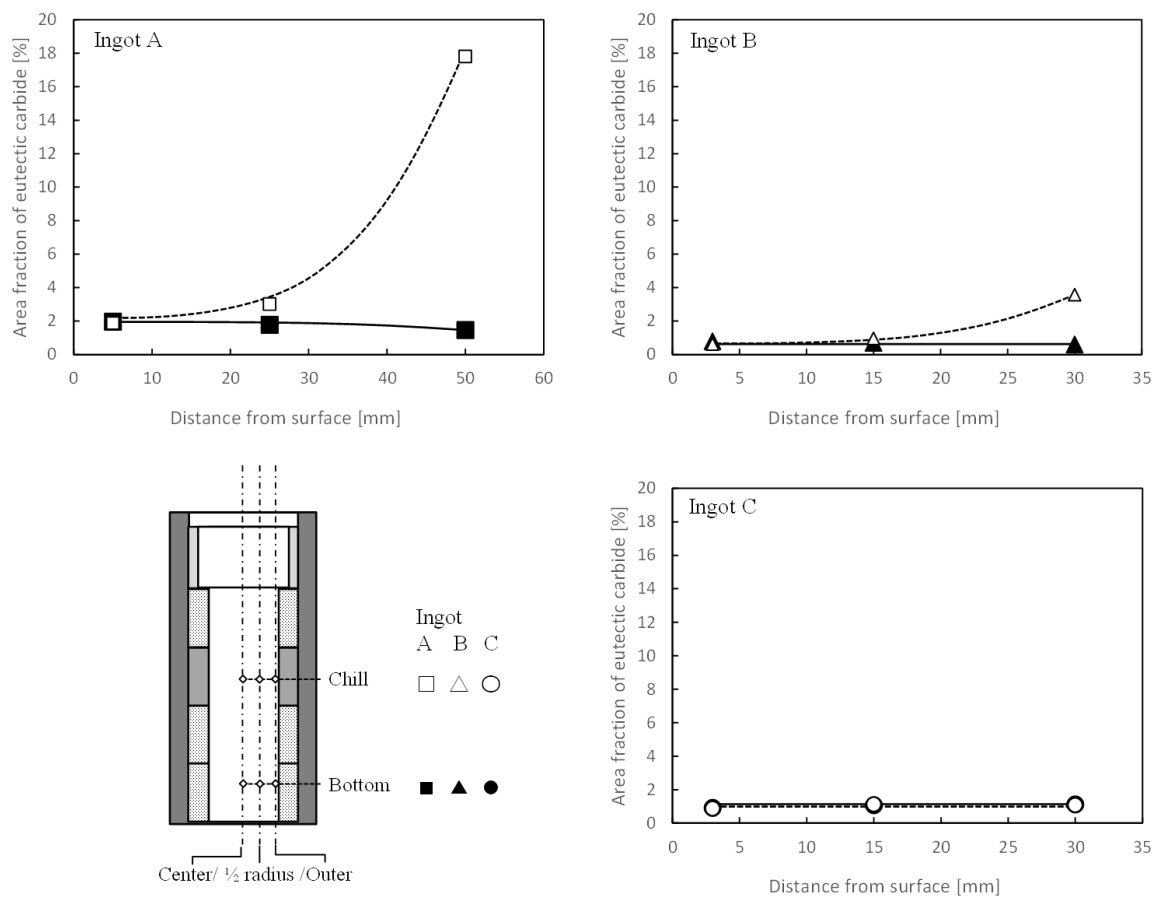


Fig. 3.10. Area fraction of eutectic carbide in ingot A, B and C.

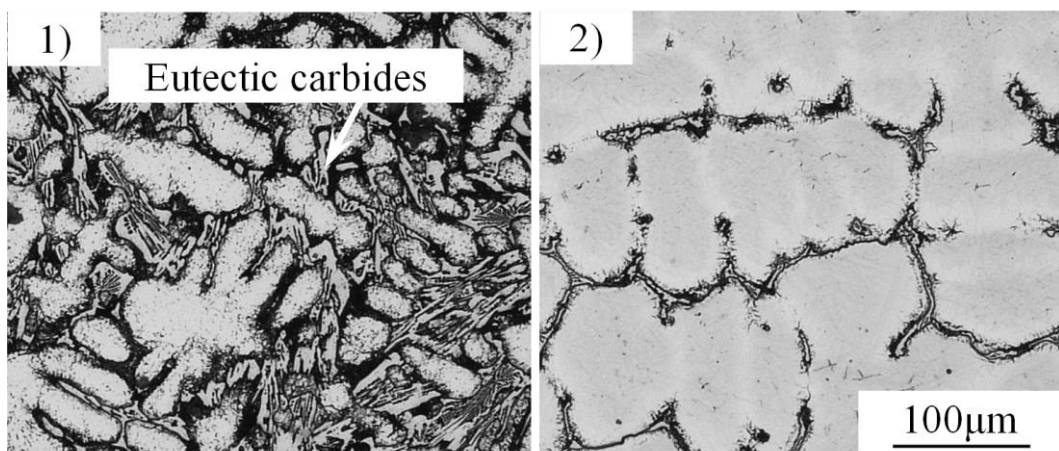


Fig. 3.11. Carbide morphology at 1) center of chill and 2) 1/2 radius in center height of the chill ring in ingot A.

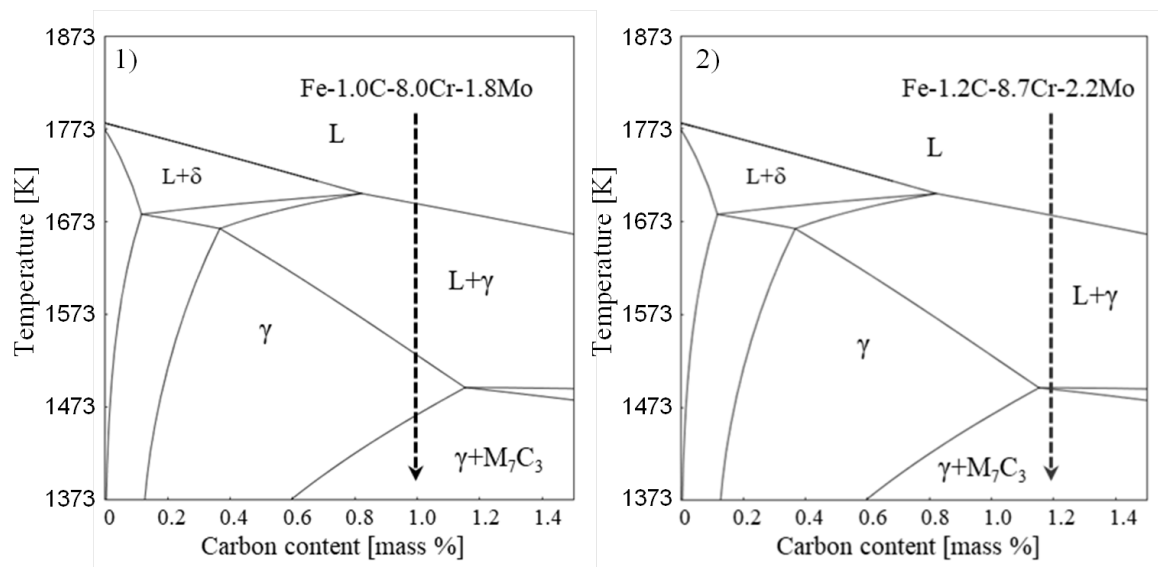


Fig. 3.12. Calculated equilibrium phase diagram and solidification path for 1) initial composition and 2) central region of the chill ring in ingot A.

すなわち、これらの観察と定量分析から、デンドライトアーム間隔、炭化物形態、体積の変化は、チル中心部の溶質元素濃度に影響されると考えられる。それを確認するために、各点の成分における平衡状態図計算を行った。Fig. 3. 12 は、インゴット A のチル中央部の化学分析組成を用いて計算した平衡状態図 2)と初期組成を用いて計算した平衡状態図 1)の比較である。図 1)より、初期組成の平衡凝固では共晶炭化物は形成されないと予測される。一方、図 2)のインゴット A のチル内の合金成分の濃化領域では炭化物が共晶型となっており、これが炭化物面積率の顕著な増加と形態の変化をもたらしたと推測される。これは溶質濃度が高い液相がチルの中心、空隙の上部に取り込まれたまま凝固した結果、共晶炭化物が多量に晶出したことを示唆している。これらの結果は、チルがインゴット内の不均一な凝固を引き起こし、インゴットの上部和下部を分断する形でブリッジングが形成された結果、圧力勾配が発生し、その後濃縮された液相の吸引が起こったメカニズムを示唆している。

3.3.3 凝固シミュレーションを用いたブリッジング現象の解析

このような液体の吸引に伴う偏析現象は、チルと鋳型下部領域の凝固速度の違いに大きく影響されると考えられる。そこで、鋳型内における凝固の進行を解析するため、凝固シミュレーションを実施した。解析には市販の 3 次元有限要素法による鋳造シミュレーションソフトウェア Thercast[®]を使用した。また、数値解析結果と実際の熱履歴の整合性をとるために、熱境界条件は本実験の熱電対による実測値で校正した。Fig. 3. 13 は、各インゴット試料の縦断面について、注湯完了後から時間の経過とともに凝固が進行する様子を示している。色は液相率を示し、赤色 ($f_L = 1$) が完全液相領域を示し、青色 ($f_L = 0$) が液相率 0%、すなわち凝固完了を示している。 $0 < f_L < 1$ はマッシーゾーンを示し、デンドライトが液相中を成長している状態を示している。インゴット A のチル部では、底部よりも凝固が早く進行し、チルの半径方向中心部が凝固を開始した時点では、鋳型のチルより下部領域の内部にはまだ多くの液相が残存している。このブリッジング部分は中央に細いくびれを持つ砂時計型の形状となっている。

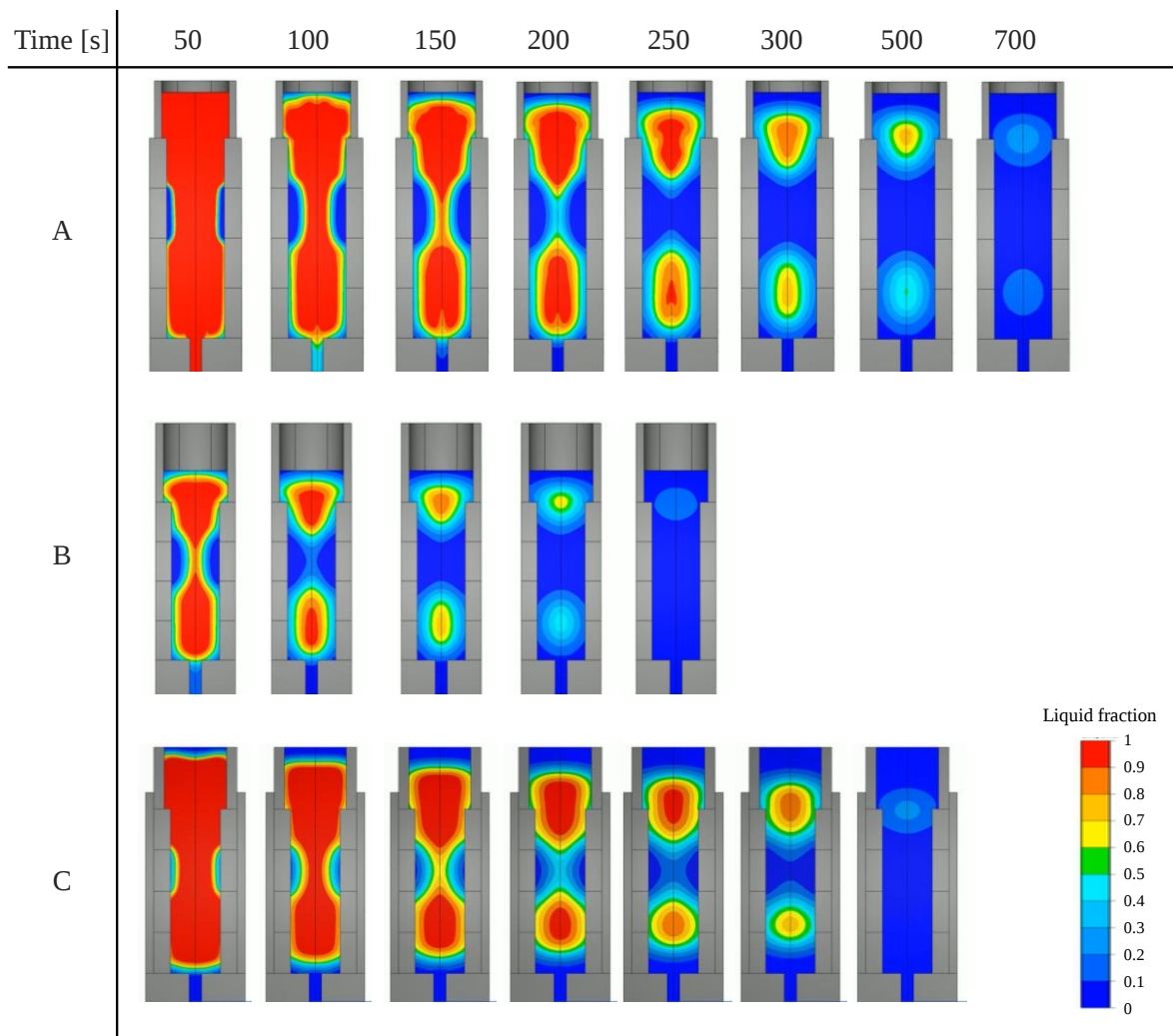


Fig. 3.13 Liquid fraction at each time after pouring by solidification simulation software

Theracast[®]

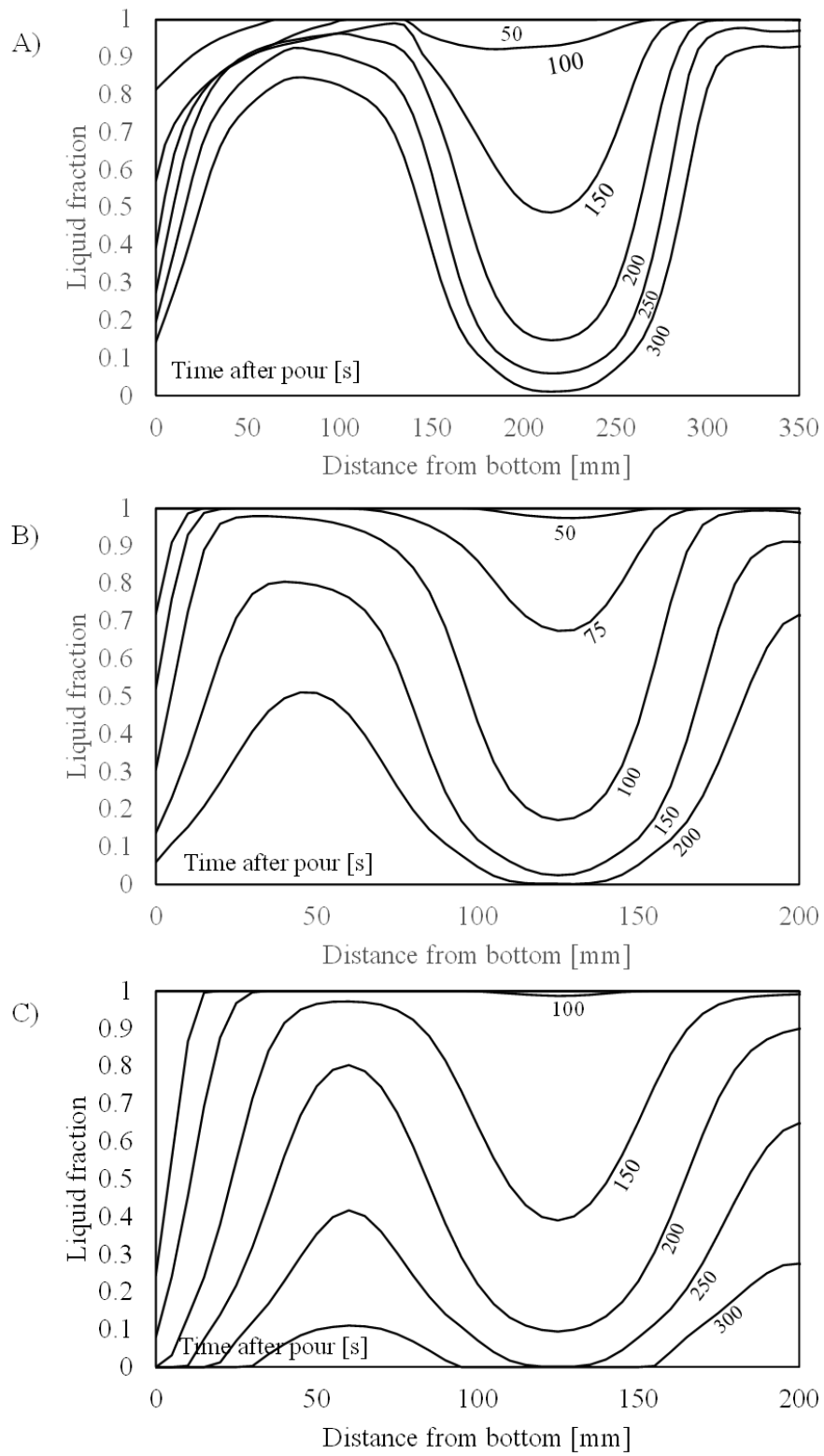


Fig. 3.14 Liquid fraction at each time after pouring in the vertical center line

その後、底部の凝固が進むと、凝固収縮により負圧が発生し、のブリッジング部分が完全凝固するまでの約 250 秒間、チル上部の液相が吸引されると考えられる。最も冷却速度の大きいインゴット B では、全体的にインゴット A よりも凝固の進行が速い。例えばインゴット A における 150 秒の液相分布はインゴット B の 50 秒の段階に類似しており、A の 300 秒の分布は B の 150 秒における分布に類似している。Fig. 3. 3 に示したように空隙の場所や形態が似ていたことから、相似形であれば鋳型サイズは空隙の形成には著しい影響を及ぼさないと考えられる。しかし、Fig. 3. 4 に示したように試料内の濃度分布はインゴット A と B で異なる。そこで、液相分率の時間変化を解析し凝固過程を考察した。Fig. 3. 14 は、インゴットの垂直中心線上の各高さにおいて、各時間における液相分率を示したものである。インゴット A では、チルの中心で固相率が 0.3 から 1.0 に増加、逆に液相率が 0.7 から 0 に減少するまでに、注湯後 180 秒から 400 秒まで要しているのに対し、インゴット B では、同じ固相率範囲となる時間は注湯後 70 秒から 190 秒の間であり、約 1/2 の時間でチル部の凝固が進行している。また、同じ形状であっても、熱伝導率の低いインゴット C では約 150 秒から 400 秒までの時間を要しており、最も凝固が遅い。この結果は、小さいインゴットでは、チル内にマッシーゾーンが形成されてから閉鎖するまでの時間が、大きいインゴットよりも短いことを示している。また、鋳型の熱伝導率を大幅に小さくすることでもチルが凝固完了までに要する時間は大きくなる。

マッシーゾーンを通る液体の流動を考えた場合、デンドライト樹枝の間隙の透過性が液体の流れに大きく影響する。液体の流れが Darcy の法則²⁴⁾に従うと仮定すると、液体の圧力勾配 (∇p^l) と液体の平均流速 (v) の関係は次式で表される：

$$v = -\frac{K}{\mu^l} \nabla p^l \quad (3.2)$$

ここで、 μ^l は液体の動粘度、 K は透過率である。本章では、等方的な透過率 K の算出方法として、(3.3)式に示すような二次デンドライトアーム間隔 λ_2 に依存する Kozeny と Carman らの方程式^{9, 10)}を用いた：

$$K = \frac{\lambda_2^2 f_L^3}{180(1 - f_L)^2} \quad (3.3)$$

ここで、 f_L は液相分率である。

凝固シミュレーションから予測された各部位における冷却速度から(1)式を用いて二次デンドライトアーム間隔を導出し、その部位における各時刻の液相率を同様に予測し、(3.3)式に代入することでデンドライト間隙を流れる液相の透過率を算出した。チルの径方向および高さ方向中心の点において、各インゴットのチル中心が凝固を開始する時間を開始時刻とした時間と式(3)による透過率および液相率の関係を Fig. 3. 15 に示す。チルの凝固が開始してからのどの時間においても、チル中心の透過率はインゴット B、A、C の順に大きい。ここで、一般に液相が流動できる限界固相率とされる固相率は 0.7 とされているため、インゴット A を基準にチル中心の液相率 f_{LA}' が 0.3 となる時の透過率を K_A' とするとおよそ $K_A' = 1.0 \times 10^{-12}$ となる。インゴット B および C もこの透過率と同様の値で流動限界が生ずると考えると、チル中心の透過率 K_B' 、 K_C' は $K_A' = K_B' = K_C'$ となる。逆にこの透過率に相当する液相率をそれぞれ f_{LB}' と f_{LC}' とすると、Fig. 3. 15 の下段の図に示す通りチル中心の透過率が同等となる液相率は、一定ではなく $f_{LB}' > f_{LA}' > f_{LC}'$ となり、その液相率に到達する時間は同順で長くなっている。これらの結果は、インゴット C においては、限界流動固相率が 0.7 よりも高い値となると共に、チル中心の透過率が高い状態が長時間維持され、その間はインゴット下部の凝固収縮による圧力降下に対してチル中心を通した液相供給が容易に行われると推察される。Fig. 3. 16 には三種類それぞれのインゴットにおけるチル中心の透過率が等しくなる時点 ($K_A = K_B = K_C$) におけるインゴット内の液相率分布を示している。さらにこの時点における、各インゴットのチルの高さ中心より下部の領域全体の液相率を Fig. 3. 16 の解析結果より算出して比較したものを Fig. 3. 17 に示す。インゴット C が最もインゴット下部の液相率が低く、インゴット B が最も高い。これはインゴット C ではインゴット下部の液相率が低下するまでチル中心の透過率が高く、多くの液相を十分輸送できる状態が維持されていることを示す。

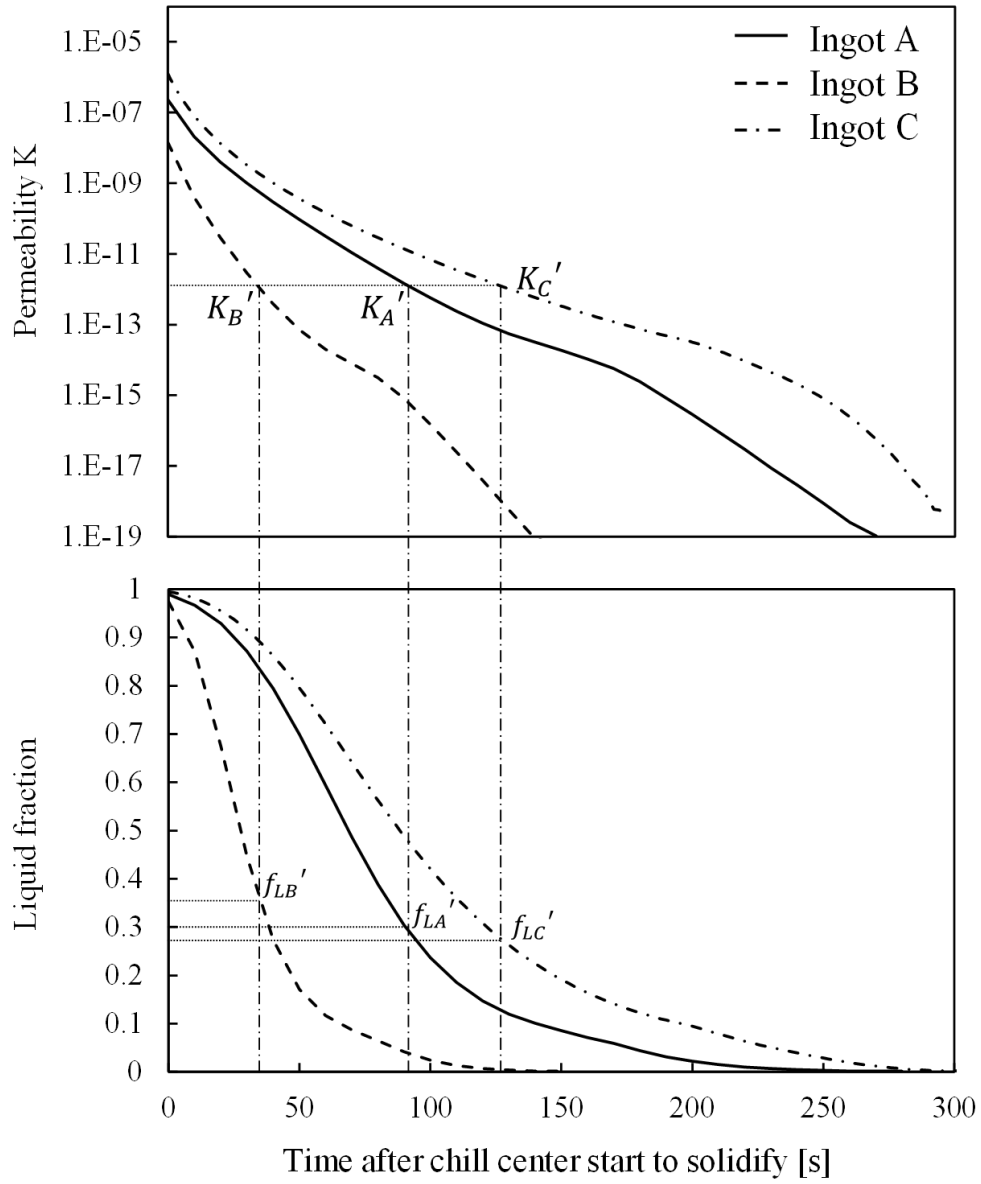


Fig. 3.15 Permeability and liquid fraction at each time after the center of chill starts to solidify.

これまでの結果より、チルによりブリッジングが形成されると、インゴット下部の凝固収縮により合金元素が濃化した液相が下方へと吸引する圧力が生じる。Fig. 3. 15 に示すように、ブリッジングの透過率が終始最も小さいインゴット B では、液相の流動が起こりにくく、また流動が許される時間が短いために、マクロ偏析の程度は軽微である。また、チル部の透過率がより高いインゴット A では、限界流動固相率に達する直前の濃化液相の吸引がインゴット B より著しく、マクロ偏析は最も大きくなる。一方、チル部の透過率が高いインゴット C では、終始濃化液相は容易にインゴット下部へと供給され、空隙体積は他の水準と比較して顕著に減少する。透過率が高いため吸引された濃化液相はチル下部にトラップされることなくインゴット下部に分散し、顕著なマクロ偏析部を形成することなく、空隙のある領域全体にわずかな正偏析を生じると考えられる。

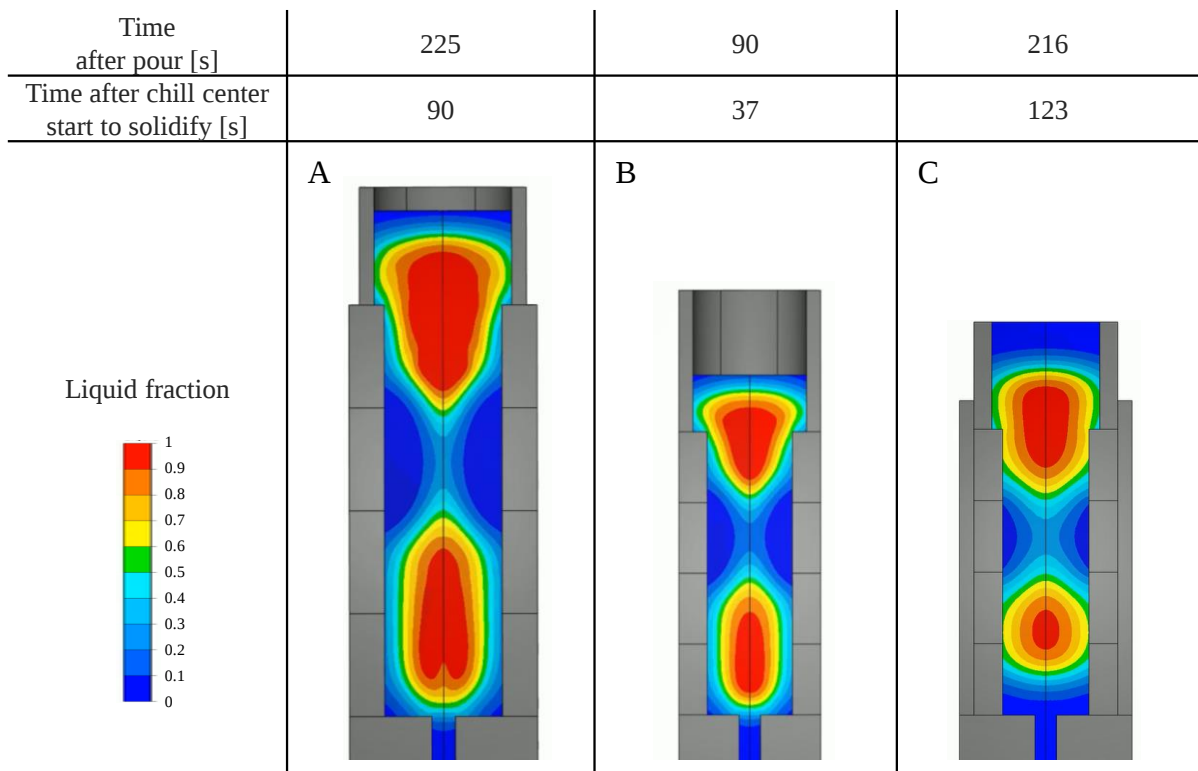


Fig. 3.16. Distribution of liquid fraction at the time permeability of chill center for all ingots are equivalent.

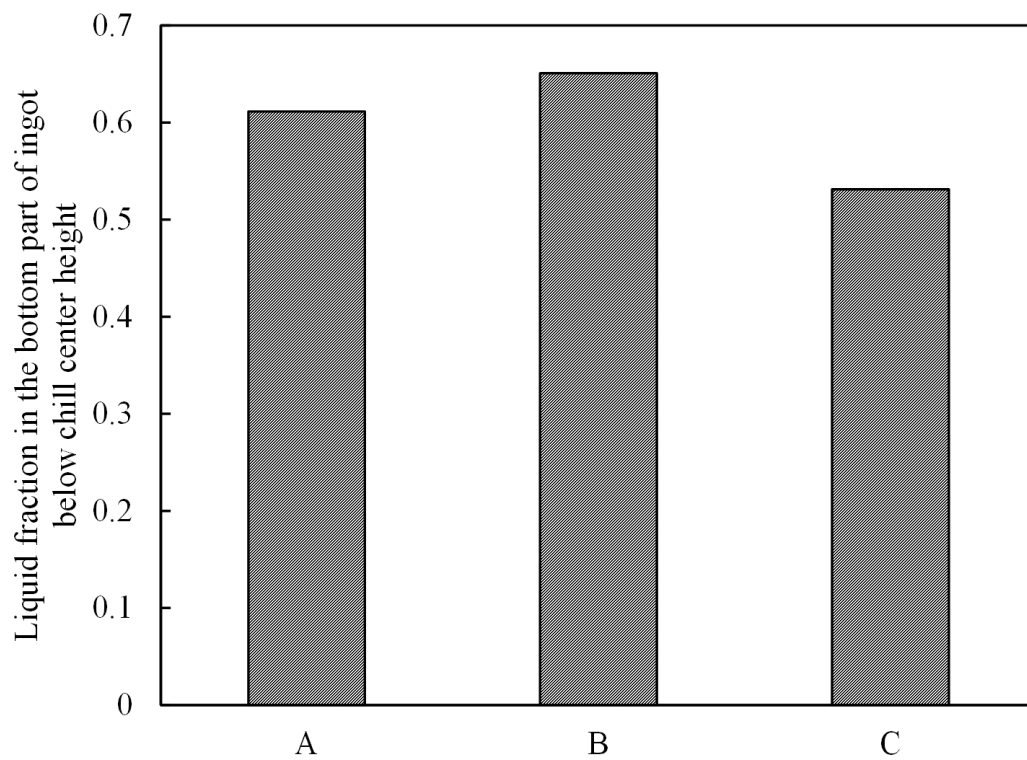


Fig. 3.17. Liquid fraction in bottom part of ingot below chill center height at the time permeability of chill center for all ingots are equivalent.

3.4 結言

8Cr 工具鋼におけるマクロ偏析の形成について、改良した佐藤鋳型の大きさを相似形で変化させた 2 種類の鋳型と、同形状の鋳型で鋳型材質を変更することで凝固速度を変化させたものを用意し、鋳型内における凝固速度を変化させ、それに伴うマクロ偏析挙動への影響を調査した。本章の小括は以下の通りである。

- (1) 収縮による空隙欠陥は、いずれの試料でもチル下部の領域に形成された。しかしながら、鋳型およびチルに熱伝導率の低い材質を使用したインゴット C では、インゴット下部に形成される収縮孔は顕著に減少した。
- (2) いずれのインゴットにおいてもチルの中心付近に正偏析が生じ、その位置よりも上に負偏析が生じるという傾向は同様であるが、偏析の程度は A, B, C の順に軽微であった。
- (3) 顕著な正偏析が認められたインゴット A のチル中心では、デンドライト組織の間に共晶炭化物が著しく増加していた。
- (4) 計算凝固シミュレーションを実施し、チルがインゴット内の不均一凝固を誘起することを確認した。マクロ偏析は、インゴット下部での凝固中に発生する負圧により、チル上部領域から濃厚液相が吸引されることにより生じると考えられる。
- (5) 大きなインゴット A では、チル内のブリッジング部の透過率が高く、チルの上部から濃化液相の吸引が顕著であったと推定される。一方、断熱性の高い鋳型を用いたインゴット C では、インゴット下部の液相率が低下するまでチル中心の透過率が高い状態が維持されているため、下部に吸引された濃化液相はチル下部にトラップされることなくインゴット下部に分散し、顕著なマクロ偏析部を形成することなく、空隙のある領域全体にわずかな正偏析を生じると考えられる。

参考文献

- 1) K. Itoh, Y. Hitachi and Y. Matsuda: *Denki-seiko* 53(1982) No.4 256
- 2) K. Itoh, K. Sudoh, Y. Hitachi and Y. Matsuda: *Denki-seiko* 55(1984) No.4 248
- 3) K. Sudoh, Y. Hitachi and Y. Matsuda: *Tetsu to Hagane* 71(1985) No.13 S1543
- 4) M. C. Flemings: *ISIJ international* 40(2000) No.9 833
- 5) K. Tashiro, S. Watanabe, I. Kitagawa and I. Tamura: *Tetsu to Hagane* 67(1981) No.1 104
- 6) H. Yamada, T. Sakurai, T. Takenouchi and Y. Iwanami: *Tetsu to Hagane* 73(1987) No.14 1706
- 7) H. Ishida, K. Sakamoto, M. Nohara, H. Oki and K. Ohsasa: *Tetsu to Hagane* 795(2009) No.1 26
- 8) M C Flemings, R Mehrabian, G E Nereo: *Trans. TMS* 242(1968) 41
- 9) Kozeny, J. 1927. Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Sitzungsberichte Wiener Akademie*, 136(2a): 271–306.
- 10) Carman, P. C: *J. Soc. Chem. Ind.*, 57, 225 (1938).
- 11) K. Murakami, A. Shiraishi and T. Okamoto: *Acta Metall.*, 31 (1983), 1417.
- 12) K. Murakami, A. Shiraishi and T. Okamoto: *Acta Metall.*, 32 (1984), 1423.
- 13) C. Y. Liu, K. Murakami and T. Okamoto: *Mater. Sci. Technol.*, 5 (1989), 1148.
- 14) R. Nasser-Rafi, R. Deshmukh and D. R. Poirier: *Metall. Trans.*, 16A (1985), 2263.
- 15) D. R. Poirier: *Metall. Trans.*, 18B (1987), 245.
- 16) K. Murakami and T. Okamoto: *Acta Metall.*, 32 (1984), 1741.
- 17) D. R. Poirier and J. C. Heinrich: *Mater. Charact.*, 32 (1994), 287.
- 18) J. C. Heinrich, D. R. Poirier and D. Nagelhout: *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 133 (1996), 79.
- 19) J. C. Heinrich and D. R. Poirier: *C. R. Mecanique*, 332 (2004), 429.
- 20) <https://www.transvalor.com/en/thercast/>. Accessed: 2024-7-10.
- 21) Y Ono, N Murai, K Ogi: *ISIJ international* 32(1992)
- 22) A Suzuki, T Suzuki, Y Nagaoka, Y Iwata: *J. Jpn. Inst. Met.*, 32(1968)1301
- 23) T Okamoto, S Matsuo, K Kishitake: *Tetsu to Hagane* 63(1977) No.6 936
- 24) Darcy, H.: *Les fontaines publiques de la ville de Dijon* (1856).

第4章 Fe-1C-8Cr-2Mo 合金における1次炭化物とミクロポロシティの形成条件

4.1 緒言

第3章では多種類の合金を多量に含む合金として、冷間工具鋼におけるマクロ偏析の形成について、佐藤鋳型の大きさを相似形で変化させた2種類の鋳型と、同形状の鋳型で鋳型材質を変えた鋳型を用い、マクロ偏析挙動への影響を調査し、合金濃度が高くなると、チル下部の領域に形成される収縮孔は複雑に入り組むことを示した。また、どの大きさのインゴットもチルの中心付近に正偏析と、その位置よりも上に負偏析が生じるという傾向は同様であるが、偏析の程度はブリッジングが生ずる際のデンドライトの透過率とその時の液相率に影響されることを明らかにした。このとき、著しいマクロ偏析が引き起こされる場合は、デンドライト間隙に炭化物が晶出する懸念があることも示した。さらに、計算凝固シミュレーションにより、大きなインゴットでは、チル内のブリッジング部の透過率が高く、チルの上部から濃化液相の吸引が顕著となること、一方、断熱性の高い鋳型を用いたインゴットでは、インゴット下部の液相率が低下するまでチル中心の透過率が高い状態が維持されているので顕著なマクロ偏析が形成されないことなどを示した。

一方、製造プロセスからは、冷間工具鋼を大型インゴットを用いて製造すると、凝固の遅い領域ではミクロ偏析により炭化物が粗大化する傾向がある。第3章までで取り扱った8%Cr鋼はSKD11と比較してCおよびCr量を低減することで粗大な一次炭化物の生成を抑制した合金設計となっているが¹⁻³⁾、大型の金型へ適用する際には、製造段階で粗大な炭化物の生成を抑制する必要がある。

また、インゴット鋳造において発生するポロシティは、その後の鍛造工程での割れの起点や未圧着部の発生リスクに影響を与えるため、製品品質安定化の観点からその発生の予測と制御が重要である。凝固収縮とそれに伴うミクロポロシティの発生予測における有力なパラメータとして、温度勾配 G と冷却速度 R によって G/R で表される新山パラメータ⁴⁾が知られており、鋳造品の欠陥予測への適用事例が報告されている⁵⁻⁸⁾。しかし、新山ら

のモデルは基本的に一様なデンドライト凝固を仮定しているが、本合金のように凝固末期にマイクロ偏析により一次炭化物が共晶を生成する合金系への適用可能性については、十分に分かっていない。

そこで本章では、8%Cr 鋼において引抜速度を変化させた一方向凝固実験を行い、組織形成機構を調査すると共に、マイクロ偏析による一次炭化物の生成とポロシティ生成におよぼす凝固条件の影響を調査し、比較的高い炭素濃度を有する鋼のインゴット casting における新山モデルの適用範囲やポロシティ生成しきい値を考察した。

4.2 実験試料および方法

Table 4. 1 に本研究で用いた供試材の化学成分を示す。30 kg の供試材を真空誘導炉にて溶解し、インゴットに casting したものを母材として用いた。インゴットから顕著なマクロ偏析の無い部位を選び、約 700 g の試料を切り出して後述の一方向凝固試験に供した。Fig. 4. 1 に一方向凝固試験装置を模式的に示す。誘導加熱された黒鉛ヒーターの内側にセットした内径 34 mm の MgO 坩堝に 700 g の試料を装入し、完全溶解した後、ヒーター内の温度を融点より 30 K 高い温度に保持したまま、Table 4.2 に示す通り 0.3~36 mm/min の速度で坩堝を引き下げた。溶解および casting 中の温度は内坩堝の外側表面に高さ方向に坩堝下端から 15 mm 間隔で 3 か所に貼り付けた熱電対で測定した。凝固後の試料から、測温した高さに相当する位置の縦断面、および横断面を切り出し、ピレラ液で腐食させてマイクロ組織を観察した。また、EPMA により各測温高さにおける縦断面試料の組成分布を解析し、デンドライトおよび炭化物構成相を推定した。EPMA は 2 mm×2 mm の範囲で 5 μ m 間隔で 160000 点の分析を行った。EPMA の測定結果のうち 50 μ m 間隔の測定点 1600 点を抽出し、各測定点における組成をその位置における合金元素濃度とし、ランダムサンプリング法⁹⁻¹¹⁾を用いて固相率の推定を行った。ランダムサンプリング法において、オーステナイト単相で凝固する場合は各元素の分配係数に応じてマイクロ偏析が起こり、正偏析元素であれば昇順、負偏析元素であれば降順に並び替えることで低固相率から順に並べることが出来るが、本合金では複数の晶出炭化物が凝固後期に生成し、Cr や Mo などの炭化物形成元素の分配係

数がオーステナイト相と炭化物で異なるために全ての相で並べ替えを行うと固相率の順にソート出来ない。そこで本研究では，EPMA のマッピングデータをデンドライト内と樹間に生成した炭化物相に分け，それぞれの組織においてソートした。平衡状態図は市販の CALPHAD 法を用いた熱力学平衡計算ソフト Thermo-Calc^{TM12)}により，Fe ver.9.1 の熱力学データベースを用いて解析した。

Table 4. 1 Chemical compositions of master heat ingot (mass%).

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Master heat	Bal.	1.0	0.9	0.4	8.0	1.8	0.2

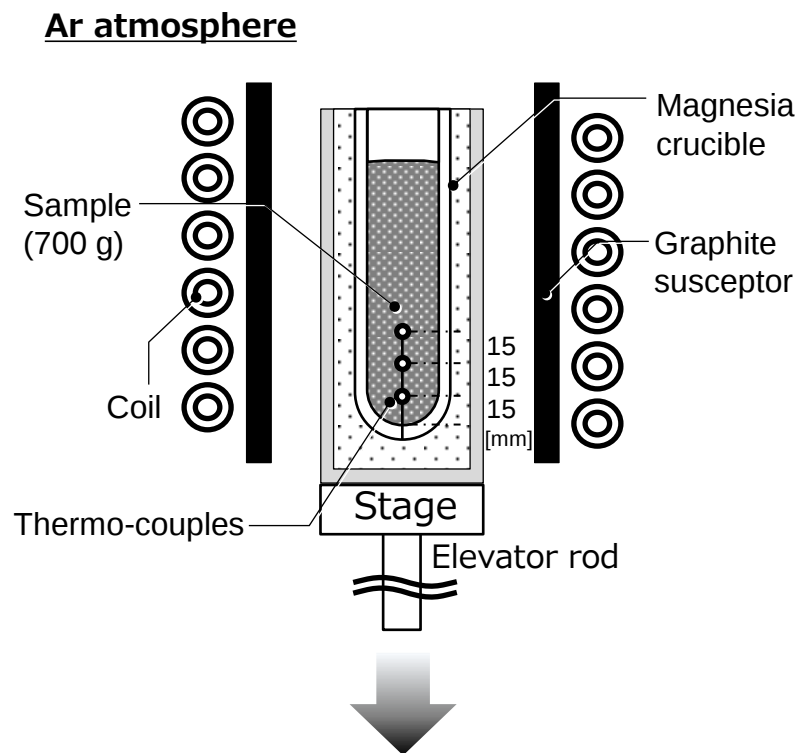


Fig. 4. 1 Schematic drawing of directional solidification furnace.

Table 4. 2 Condition of directional solidification experiment.

Sample	Pull down speed [mm/min]
A	0.3
B	0.6
C	2.4
D	36.0

4.3 実験結果および考察

4.3.1 デンドライト間隔および晶出炭化物形態

Fig. 4. 2 に Thermo-Calc を用いて本供試材の C 以外の元素濃度を固定した擬二元系で計算した平衡状態図を示す。本供試材組成の平衡状態での液相線および固相線温度はそれぞれ 1691 K および 1493 K であった。そこで、この温度範囲を含めた冷却過程を調査するため、Fig. 4. 1 に示した 3 か所のうち中央部に設置した熱電対により、各冷却条件における温度と時間の関係を求め、Fig. 4. 3 にまとめて示した。引拔速度を 0.3 から 36 mm/min の間で変化させた試料において、引拔速度の低下に伴い冷却速度が低下し、平衡状態図計算から推定した液相線温度と固相線温度間の平均冷却速度において 0.025 から 0.411 K/s の間で変化した。さらに、Fig. 4. 1 に示したとおり高さ方向に 15 mm 間隔で 3 か所設置した熱電対を用いて、3 点間の温度勾配を測定し、その時間推移を解析したところ、Fig. 4. 4 に示す通り凝固初期すなわち T_L 近傍では小さいが、引き下げの進行とともに単調増加し、液相線 (T_L)—固相線間温度 (T_S) において 1 から 4.5 K/mm の間であった。Fig. 4. 5 に試料下端から 30 mm 位置における、試料中心を通る縦断面および試料長手方向に垂直な面の横断面のエッチング組織を示す。縦断面では一方向凝固方向とおよそ平行に長く伸長した 1 次デンドライトと、その直交方向に延びた 2 次デンドライトアームが観察された。横断面試料では直交する 4 方向に側枝が伸びた 1 次デンドライトが観察された。また、1 次および 2 次デンドライトいずれも冷却速度の増加とともにその間隔は緻密になっていた。そこで、デンドライト 1 次アーム間隔 λ_1 [μm] とデンドライト 2 次アーム間隔 λ_2 [μm] を測定し、Fig. 4. 6 にまとめて示した。デンドライト 1 次アーム間隔は凝固速度 V [mm/s] および温度勾配 G [K/mm] との関係で整理されるが、本実験では一般によく用いられる Kurz と Fisher らの関係式¹³⁾を用いて整理すると、1 次アーム間隔は(4.1)式で近似できる。

$$\lambda_1 = 893.3V^{-0.25}G^{-0.5} \quad (4.1)$$

なお、今回の実験では上部ヒーター内温度を一定に保ちながら試料下部を引き抜いているため、温度勾配は Fig. 4. 3 に示す通り引拔の進行とともに単調増加したが、デンドライトは一様に成長するので、ここでは液相線—固相線間の平均値とした。

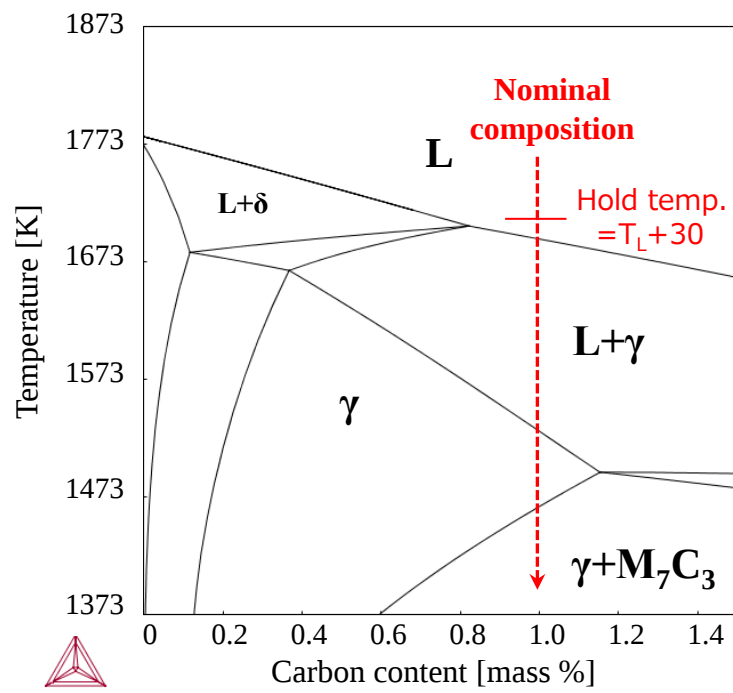


Fig. 4. 2 Calculated phase diagram of nominal composition

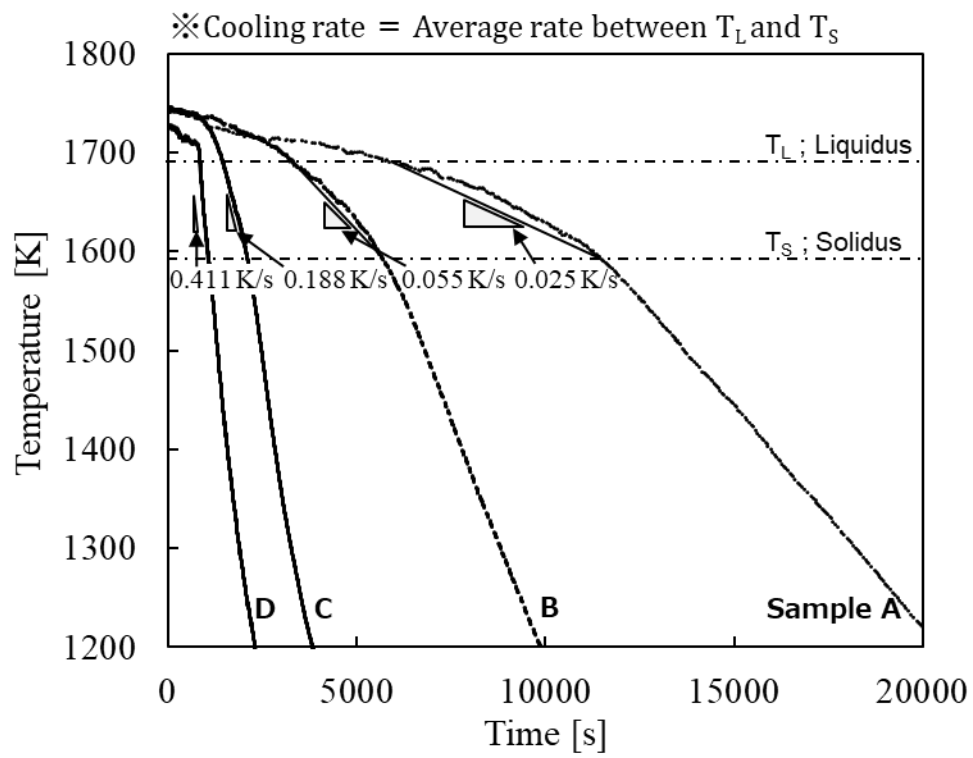


Fig. 4. 3 Observed temperature during solidification

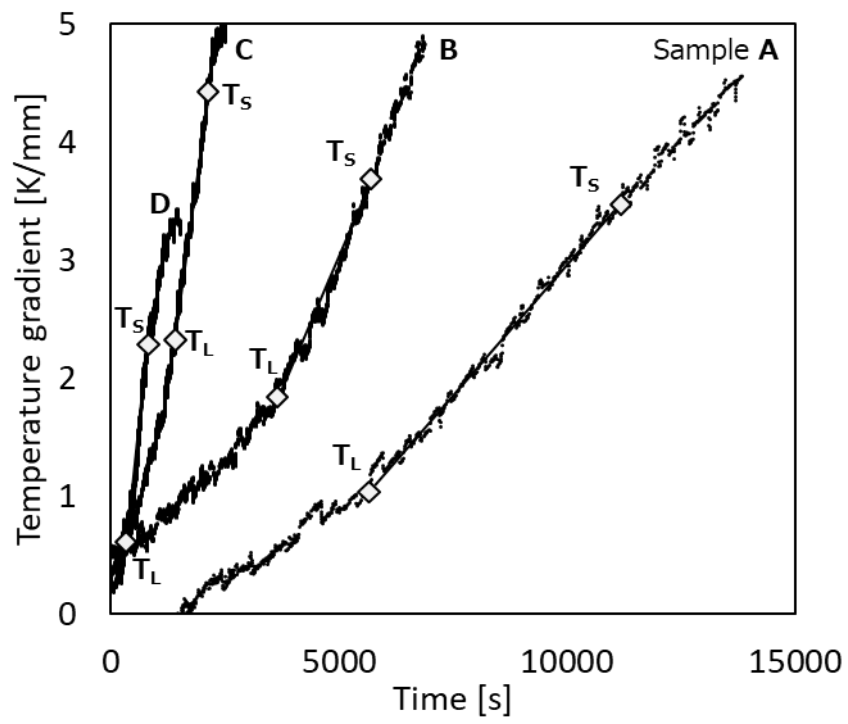
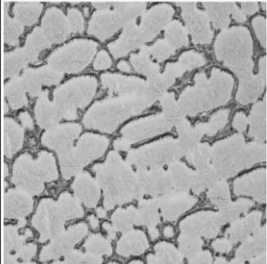
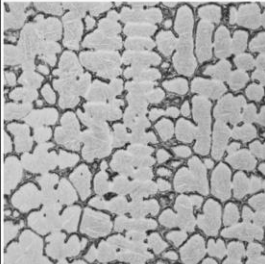
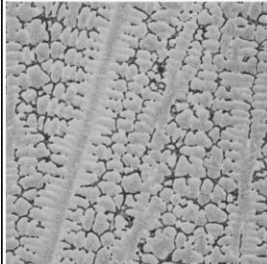
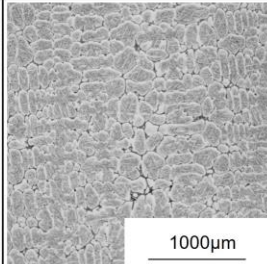
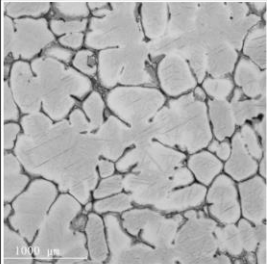
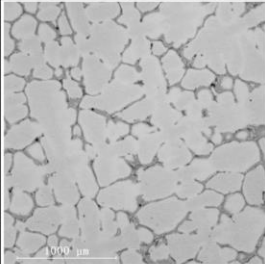
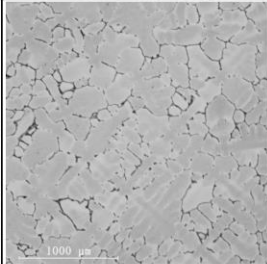
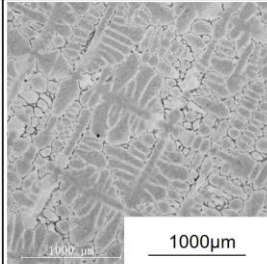


Fig. 4. 4 Temperature gradient changes during solidification

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
Pull down speed [mm/min]	0.3	0.6	2.4	36
Vertical Section				 1000μm
Horizontal section	 1000 μm	 1000 μm	 1000 μm	 1000 μm

Vertical position : 30mm from bottom

Fig. 4. 5 Microstructures of vertical and horizontal section (etching: Vilella reagent)

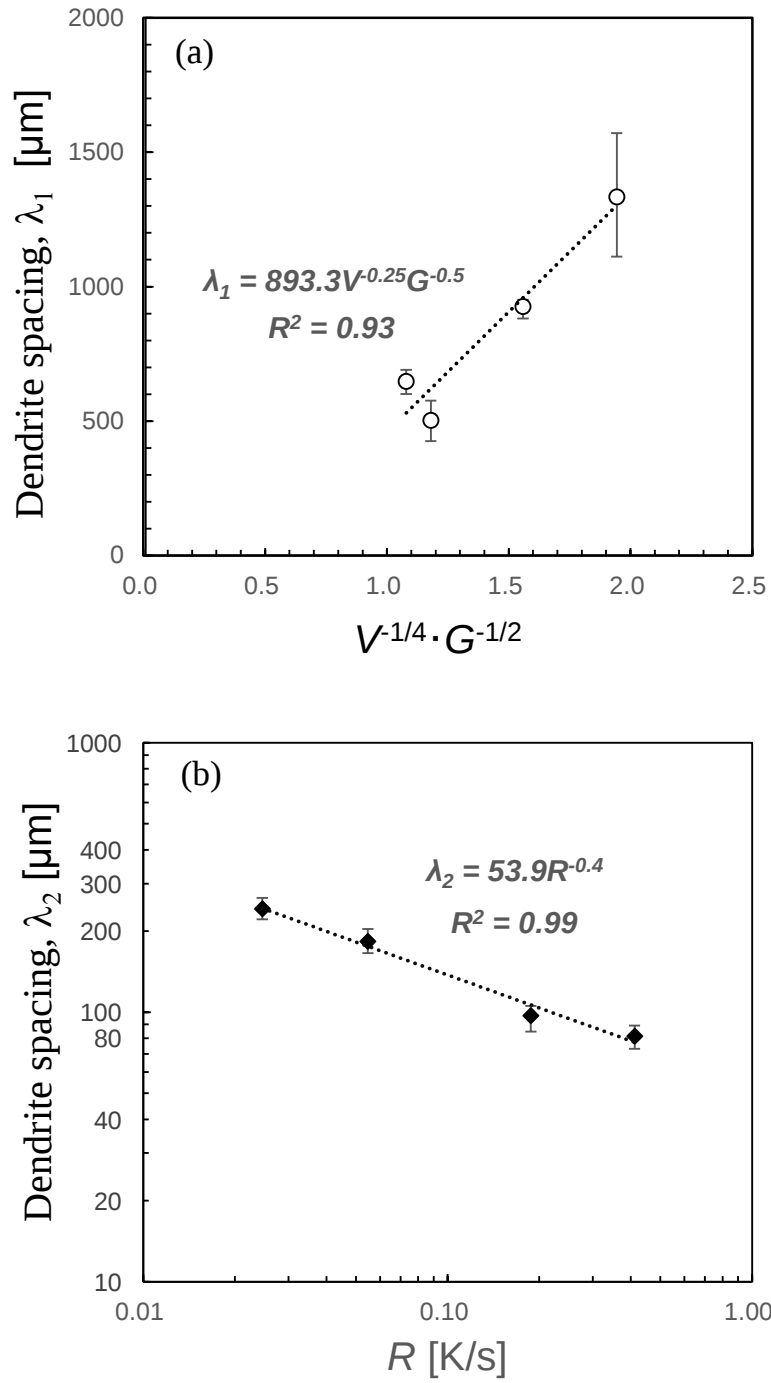
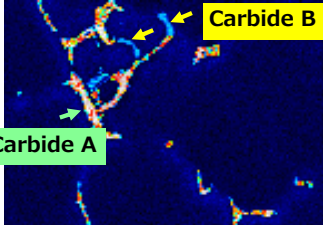
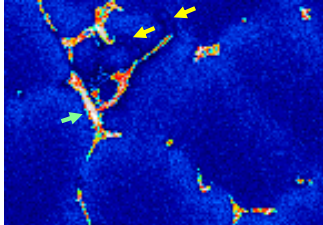
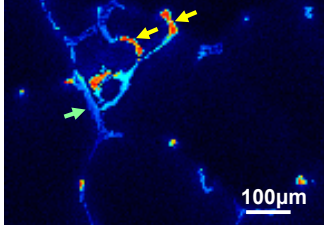


Fig. 4. 6 Influence of solidification condition on development of primary (a) and secondary
 (b) dendrite arm spacings

また、凝固速度は各測温点間の温度差と冷却速度から算出した。Fig. 4. 6(a)に(4.1)式右边で示した $V^{1/4}G^{-1/2}$ を横軸に、測定した 1 次アーム間隔を縦軸にプロットしたが、線形でよく回帰でき(4.1)式の関係が成り立つことが示された。また、2 次デンドライトアームは冷却速度との関係で一般に整理できることが知られているので、Fig. 4. 6(b)に示すように液相線—固相線間の平均冷却速度 R [K/s]と 2 次アーム間隔をプロットした。2 次デンドライトアーム間隔は本実験においては(4.2)式にて表記され、冷却速度の約-0.4 乗に比例し、本合金と組成が比較的近い Fe-1%C-7%Cr 合金における Okamoto らの測定結果 (0.6~3.7 K/s) と冷却速度範囲は異なるものの外挿同士の比較では近い結果となった¹⁴⁾。

$$\lambda_2 = 53.9R^{-0.4} \quad (4.2)$$

本実験の供試材は、Fig. 4. 2 のとおり平衡状態図上では晶出炭化物が生成しない合金であるが、本実験の凝固条件ではデンドライト樹間に一次炭化物が晶出しており、冷却速度の低下に伴い、デンドライト間隔が増加し、樹間の炭化物は粗大となった。炭化物の組成を同定するため、EPMA による元素マッピングを各試料について実施した。一例として冷却速度 2.4 mm/min で凝固させた供試材 C について面分析した結果を Fig. 4. 7 に示す。樹間に生成した炭化物は Cr と Mo の濃度比が大きく異なる 2 種類からなっており、Cr を比較的多く含む相 (Carbide A と表記) と Mo を多く含む相 (Carbide B と表記) が観察された。そこで、各炭化物の EDS 点分析を行った結果も表にして Fig. 4. 7 中に示した。それぞれの炭化物について、金属元素 M と炭素 C の原子比 M/C を調べると、Cr リッチな炭化物 A の M/C はおよそ 2 であり、Mo リッチな炭化物 B の M/C はおよそ 6 であった。これらはそれぞれ M_7C_3 と M_6C と推定した。さらに、Fig. 4. 8 に同一視野の Cr および Mo の元素マッピングをそれぞれ赤色と緑色のカラーコンター図とし、画像上で統合したものを示す。Cr リッチな炭化物: M_7C_3 と Mo リッチな炭化物: M_6C はデンドライト樹間の異なる領域に偏在しており、 M_7C_3 はその形態から γ -オーステナイト相とのラメラ共晶になっていると推定され、デンドライトの 3 重点樹間に分布している。一方、 M_6C は単相で観察され、デンドライト樹間の根本に局在している。そこで、これらの炭化物の生成はミクロ偏析によるものと考えられ、次にその解析を試みた。

Sample C	C	Cr	Mo
EPMA			

	Chemical composition(at%)	
elements	Carbide A	Carbide B
C	33.46	13.52
Si	0.01	2.02
Mn	0.31	0.43
Cr	28.61	8.65
Mo	4.19	21.63
V	2.00	0.52
Fe	31.42	53.23
M/C	2.0	6.2

Fig. 4. 7 Compositions of two types of carbides formed inter-dendritic region.

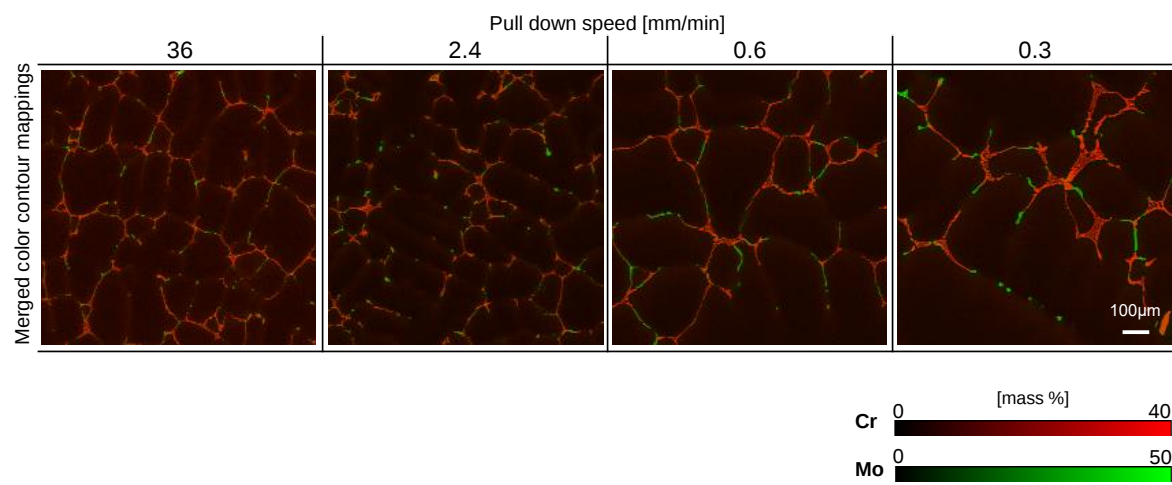


Fig. 4. 8 Cr and Mo concentration in two types of carbides, formed inter-dendritic region.

4.3.2 ランダムサンプリング法による分配係数の推定

Fig. 4.2 に示す通り、本合金は平衡凝固では 1 次炭化物は生成しないため、これら炭化物はミクロ偏析によって生成したと考えられる。凝固中における合金元素の分配係数に及ぼす凝固速度の影響を調べるため、ランダムサンプリング法を用いてデンドライト内の合金元素分布測定を実施した。2 mm×2 mm の範囲の各合金元素の点分析値を 1600 点抽出し、Fe の濃度が降順となるように並べた後、各固相率における液相組成を、その点よりも高固相率側の分析点全部の平均として計算した。合金元素のうち、C, Cr および Mo についての解析結果を各引抜速度についてまとめたものを Fig. 4.9 にまとめて示す。ここでは、最終凝固部で生成する炭化物との共晶によって生成する γ 相と、デンドライト成長する γ 相を区別するため、ランダムサンプリングによって抽出する点はデンドライト、晶出炭化物および共晶 γ 相を区別し、Fig. 4.9 にはデンドライト内の分析点のみを抽出し並べている。炭化物構成元素の C, Cr, および Mo のいずれも、固相率の上昇と共にだらかに濃度が増加する傾向であったが、デンドライト成長が完了する固相率は、引抜速度により差が見られた。そこで、デンドライト成長完了固相率と引抜速度の関係を整理したところ、Fig. 4.10 に示す通り、デンドライト成長が終了し炭化物が晶出し始める固相率は、引抜速度の低下と共に高固相率側へと変化した。炭化物の生成は、液相へ C, Cr および Mo が濃化し、その濃度がデンドライト樹間部において炭化物の晶出開始温度に達することで開始すると考えられるが、その生成開始固相率が変化したのは、凝固中における固相／液相間の合金元素の分配が変化したためと考えられる。そこで、ランダムサンプリング法により得られた初晶デンドライト内の合金元素分布を用いて、山本らの手法¹⁵⁾を参考に、各合金元素の分配係数の算出を試みた。各合金元素のマスバランスが成立し、さらに固相内の合金元素分布が液相内完全混合および固相内無拡散として定義される Scheil モデル¹⁶⁾に従うとすると、固相内の合金元素分布は(4.3)式で与えられる。

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{(k-1)} \quad (4.3)$$

ここで、 C_s : 固相濃度[mass%], C_0 : 初期濃度[mass%], k : 分配係数, f_s : 固相率および f_L : 液相率とする。(4.3)式の両辺を対数変換し, 液相率 $f_L = 1 - f_s$ を代入すると(4.4)式が得られる。

$$\ln(C_s/C_0) = \ln k + (k - 1)\ln(f_L) \quad (4.4)$$

各引抜速度にて凝固させた試料における C, Cr および Mo のデンドライト固相および液相の合金成分分布を用いて, $\ln(f_L)$ に対する $\ln(C_s/C_0)$ の関係をプロットしたものを Fig. 4. 11 に示す。C の場合は全ての $\ln(f_L)$ 値に対して $\ln(C_s/C_0)$ 値は一樣かつ直線的に変化した。Cr および Mo の場合も $\ln(f_L)=0$ 近傍でごくわずかに $\ln(C_s/C_0)$ 値が低下したが, ほぼ全ての $\ln(f_L)$ 値に対して直線的に変化した。そこで, グラフを直線回帰し, 傾きおよび切片から(4.4)式により推定した分配係数 k を, 液相線から固相線間の平均冷却速度と比較したものを Fig. 4. 12 に示す。図中に示したいずれの合金元素も, 冷却速度が大きくなると分配係数が小さくなる傾向が見られた。Mo の分配係数は冷却速度が 0.2 K/s まではわずかな変化であったが, 0.4 K/s では大きく低下した。これは, 冷却速度が大きくなると固相内の拡散がデンドライト成長に対して相対的に遅くなり, 固相内拡散が十分に行われずに凝固が進行するためと考えられる。よって, 冷却速度が増大すると, 液相への溶質元素の分配が大きくなり, より低固相率側で液相の溶質濃度が炭化物の晶出開始濃度に到達したため Fig. 4. 10 に示す結果が得られたと考えられる。

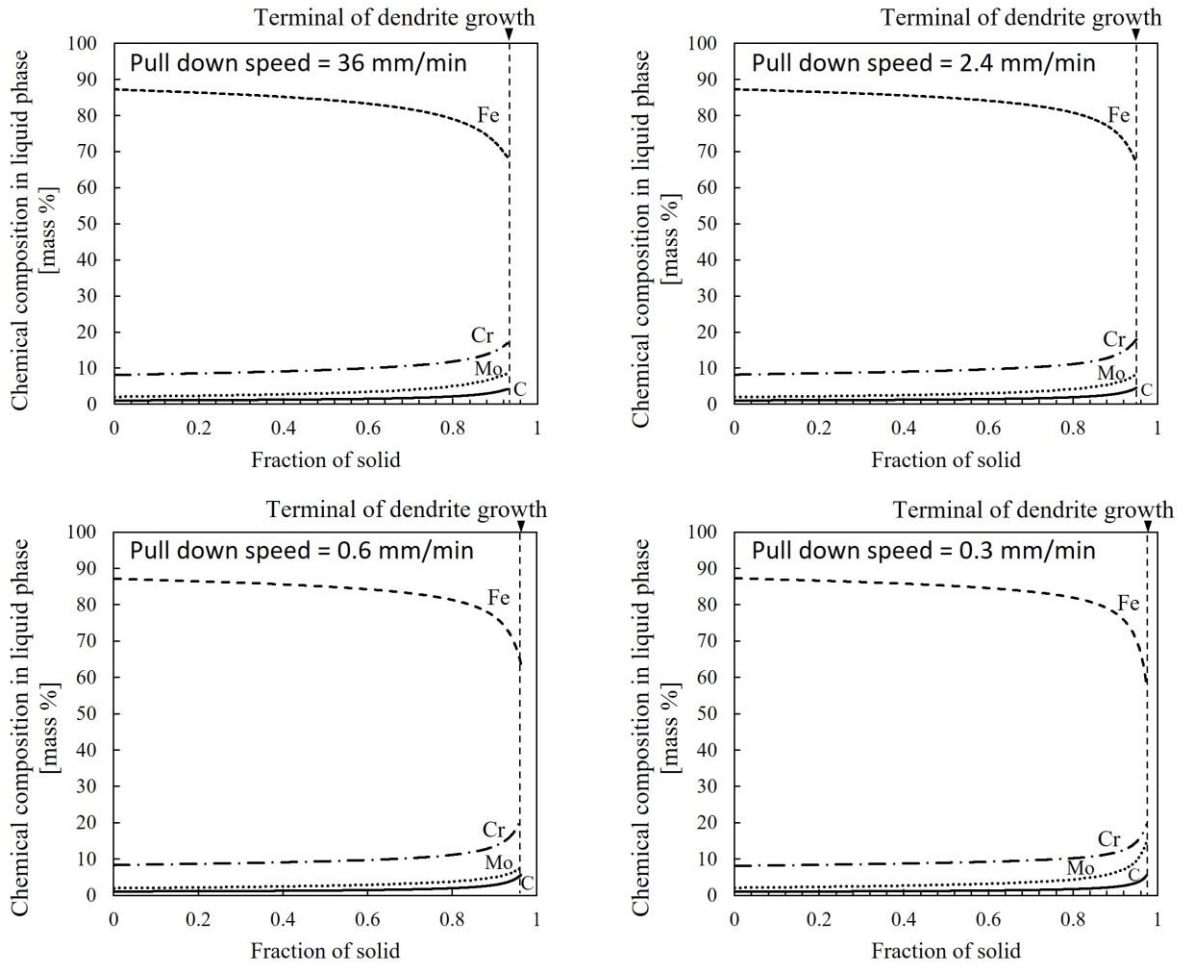


Fig. 4. 9 Distributions of alloy elements in liquid phase of samples pulled at the velocity from 36 to 0.3mm/min.

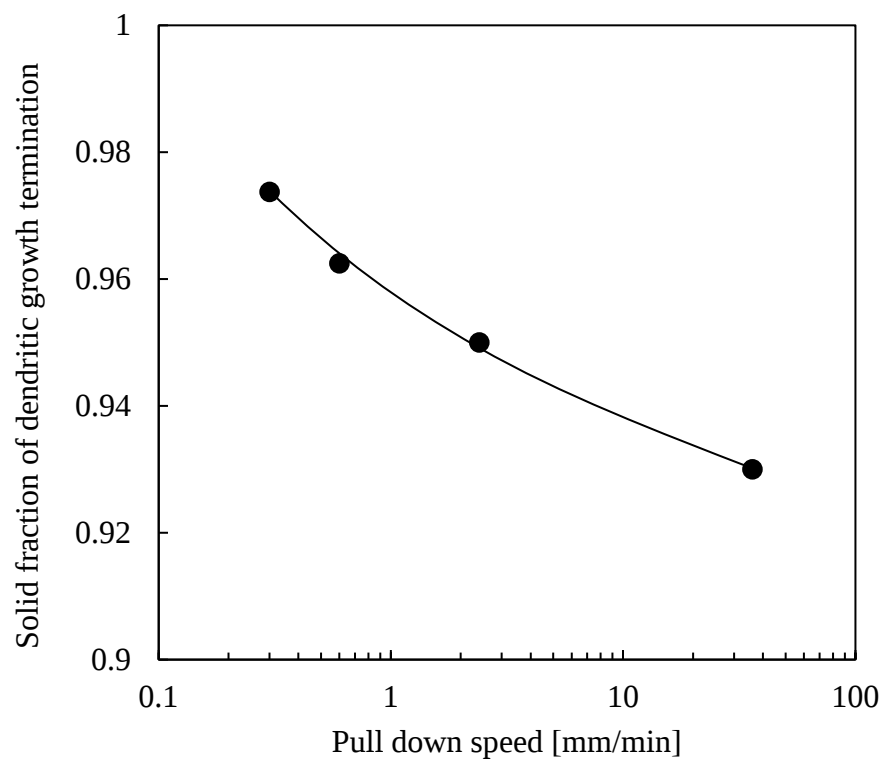


Fig. 4. 10 Solid fraction of dendritic growth termination.

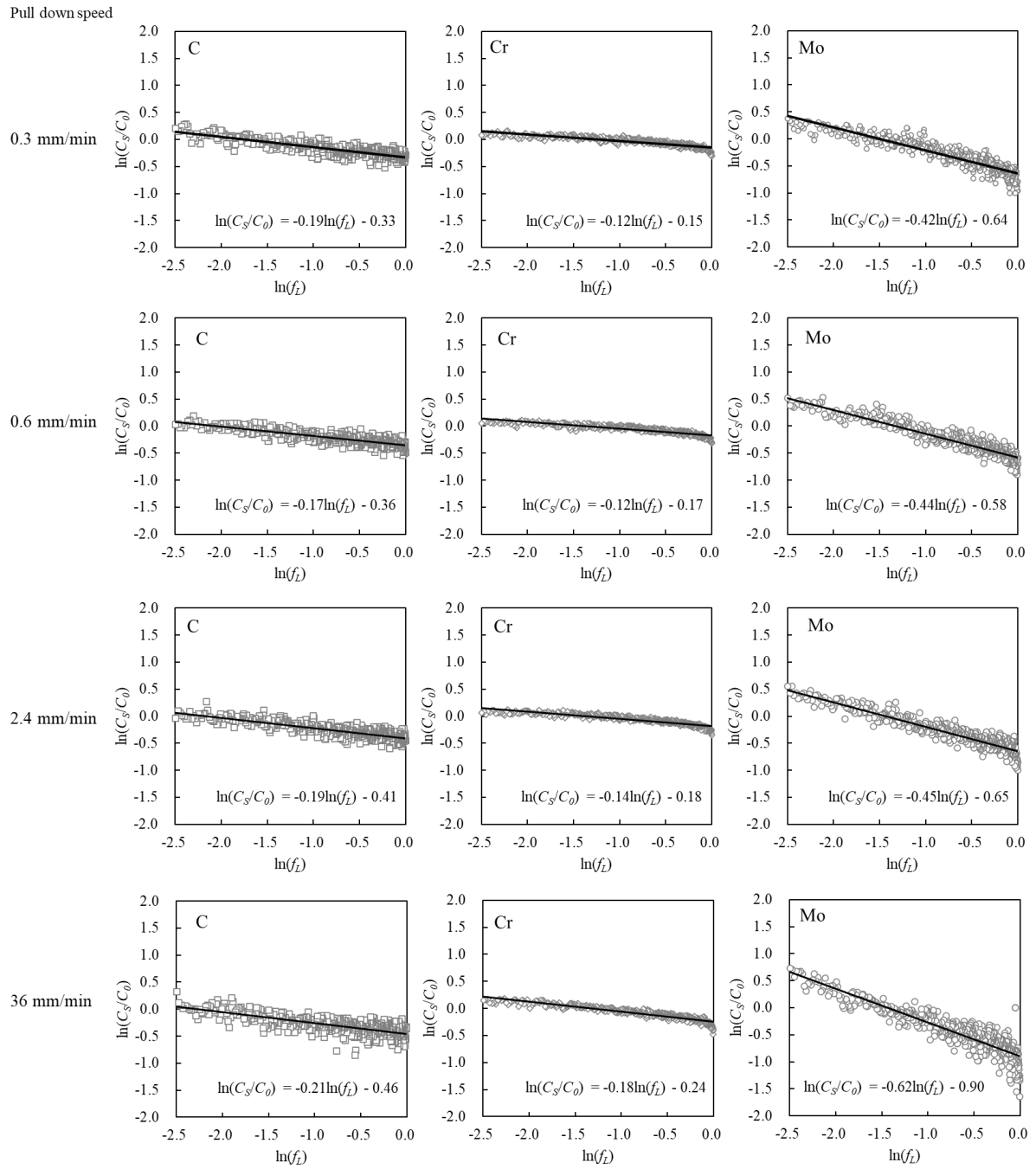


Fig. 4. 11 Relationships between alloy partition ($\ln(C_s/C_0)$) and liquid fraction ($\ln(f_L)$).

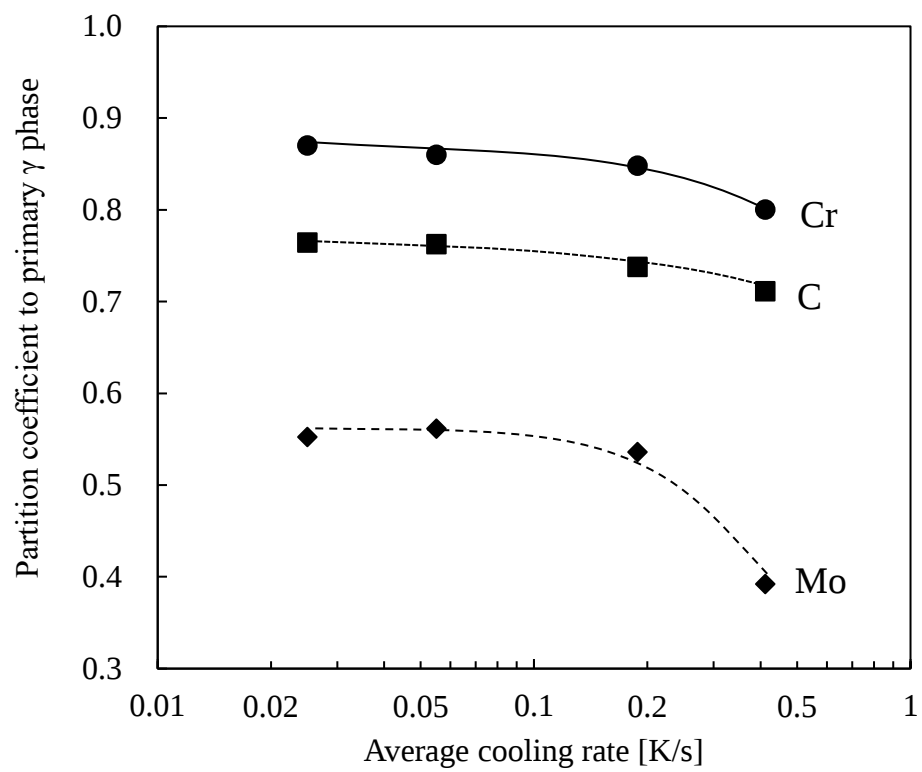


Fig. 4. 12 Relationship between partition coefficient and cooling rate.

4.3.3 ポロシティ欠陥生成に及ぼす凝固条件の影響

各条件で凝固させた試料の縦断面を鏡面研磨し、光学顕微鏡により観察したものを Fig. 4. 13 に示す。エッチング処理をしていないが、炭化物とオーステナイト母相の硬さの差に起因して研磨仕上がりに差が出来るためデンドライト樹間の炭化物が識別できる。また、供試材下部から 15, 30 および 45mm の位置は、供試材全体の Fig. 4. 1 に示した熱電対設置位置に相当し、後に冷却速度と温度勾配との関係を解析する。引抜速度 2.4 mm/min の試料では、供試材のどの位置でもデンドライト間隙に目立ったポロシティは観察されなかった。一方、引抜速度が 2.4 mm/min より大きい条件でも小さい条件でも、供試材全域のデンドライト樹間にミクロポロシティが観察された。

凝固収縮とそれに伴うミクロポロシティ形成に関して、新山らは以下の 1)~4) の仮定が成り立つとして、その発生条件を凝固中の温度勾配と冷却速度で整理したモデルを提唱している⁴⁾。

- 1) 凝固が定常に進んでいる。
- 2) 液相率 f_L が 1 次デンドライトの根元からの距離に比例する。
- 3) デンドライト樹間の液相流れに Darcy 則¹⁷⁾が成り立つ
- 4) デンドライト間隙における液相の透過率は液相率 f_L に比例し、液体内の圧力はデンドライト先端から根元に向かって雰囲気圧力から減少していく。

Darcy 則に従うとすれば、デンドライト間隙の圧力勾配は樹間を流れる液相の流速 v [m/s]、液相の粘度 μ [m²/s]、透過率 K [m²]、およびデンドライト長さ L [m] を用いて(4.5)式で表される。

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{\mu f_L}{K} \cdot L \cdot v \quad (4.5)$$

デンドライト根元からある距離 x_c において雰囲気圧力と釣り合っていると仮定し、その点からデンドライト根元までの圧力降下 ΔP は(4.6)式で表される。

$$\Delta P = \int_0^{x_c} dP = - \frac{\mu f_L}{K} \cdot v \int_0^{x_c} dx \quad (4.6)$$

デンドライト間隙を流れる流速は一樣であり，凝固速度 V [m/s] と凝固収縮率 β を用いて (4.7) 式で表される。ここで， $\beta' = \beta/(1 - \beta)$ である。

$$v = -\beta'V \quad (4.7)$$

(4.6) 式に (4.7) 式を代入し，(4.8) 式を得る。

$$\Delta P = \frac{\mu f_L \beta' V}{K} \cdot x_c \quad (4.8)$$

ここで温度勾配 G を任意の点 x_c における温度 T_c [K] と固相線温度 T_s [K] で表すと (4.9) 式になる。

$$G = \frac{(T_c - T_s)}{x_c} \quad (4.9)$$

凝固速度 V は温度勾配 G と冷却速度 R を用いて (4.10) 式で表される。

$$R = VG \quad (4.10)$$

よって，(4.8) 式は (4.11) 式のように書き換えられる。

$$\Delta P = \frac{\mu f_L \beta' (T_c - T_s)}{K} \cdot \frac{R}{G^2} = \frac{\mu f_L \beta' (T_c - T_s)}{K} \cdot \left(\frac{G}{\sqrt{R}} \right)^{-2} \quad (4.11)$$

このように，凝固収縮によるデンドライト間隙の内圧降下により生じるマイクロポロシティの生成には $G/\sqrt{R}$ が大きく関与している。そこで，本実験の試料各点の温度勾配 G と冷却速度 R を用いて $G/\sqrt{R}$ を算出し，各視野のマイクロポロシティ面積率との関係を Fig. 4. 14 に示す。なお各観察位置における温度が，平衡状態図から予測される液相率 f_L が 0.1 となる時点 (1589 K) における G および R を使用して算出した。なお，前節までの液相線—固相線間の平均値を用いた温度勾配と冷却速度とは異なることを注記する。一般的には $G/\sqrt{R}$ がある閾値以上でポロシティ発生が抑制されると言われている。本実験においても $G/\sqrt{R}$ が 1.6 から 7.0 (K·s)^{1/2}/mm の範囲でポロシティ発生が極小となり，それ以下の $G/\sqrt{R}$ ではポロシティが増加しており，新山のモデルで説明が可能であると考えられた。しかしながら， $G/\sqrt{R}$ が 7.0 (K·s)^{1/2}/mm より大きい領域ではポロシティが再び増加する結果となった。そこで，Fig. 4. 14 のような関係が得られた原因について考察した。

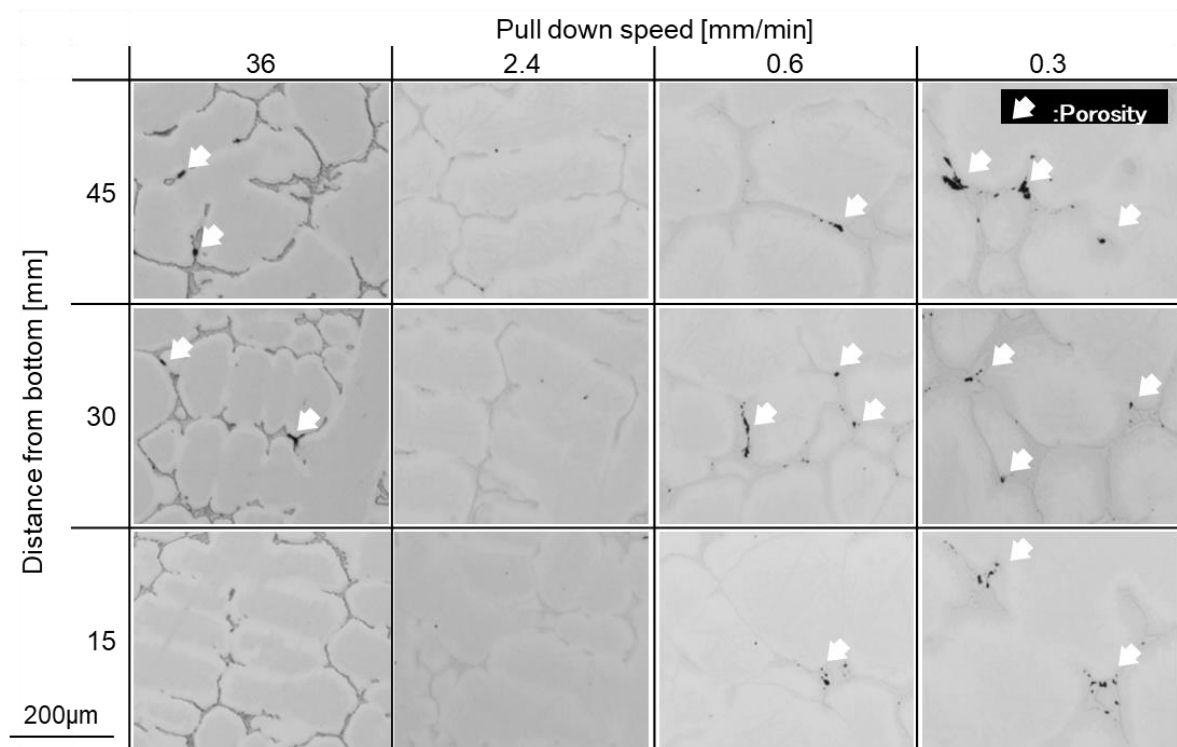


Fig. 4. 13 Microstructures and micro-porosities in various pulling down conditions

まず、 $G/\sqrt{R}$ の小さい領域のマイクロポロシティ発生条件について考察する。(4.11)式を(4.12)式のように変換すると、ポロシティが生成する臨界の $G/\sqrt{R}$ は T_c-T_s の値の 1/2 乗に比例し、デンドライト内で T_c-T_s の取り得る値は $T_c=T_L$ の時に最大となることが分かる。

$$\frac{G}{\sqrt{R}} = \sqrt{\frac{\mu f_L (T_c - T_s) \beta'}{\Delta P K}} \quad (4.12)$$

本実験で用いた供試材の固液温度幅すなわち T_L-T_s はおよそ 198 K となっており、一般的な炭素鋼 S45C の 70 K と比較すると、ある f_L において ΔP が等しくなる $G/\sqrt{R}$ は、本合金は炭素鋼のおよそ 1.7 倍となる。一方、Fig. 4. 14 より本実験で得られた $G/\sqrt{R}$ が小さい側のポロシティ発生臨界値は 1.7 から 2.8 の間にあると推定される。新山らは鋼のポロシティ発生の臨界値をおよそ 1 と示唆しており、それと比較すると本合金の臨界 $G/\sqrt{R}$ の大きさは固液温度幅の影響で説明できると考えられる。次に $G/\sqrt{R}$ の大きい側のポロシティ発生要因について考察する。改めて、Fig. 4. 13 のうち、引拔速度が 36 および 0.3mm/min の条件で作製した供試材の下部から 15mm 位置の組織を Fig. 4. 15 に示す。ここでは Fig. 4. 13 では示さなかったデンドライト間隙の共晶組織をそれぞれの写真について代表的なものに白線で囲んで重ねて示した。いずれもポロシティは共晶状組織に内在しているが、特に引拔速度が遅い 0.3mm/min の条件の組織ほどデンドライト間に粗大な共晶状の 1 次炭化物が生成している。そこで、共晶炭化物について、デンドライト樹枝に取り囲まれた領域を一つのユニットとして 1 mm² 当たりの個数を個数密度として算出し、それぞれの共晶領域の面積率を測定してその平均を算出した結果とともに引拔速度に対して整理したものを Fig. 4. 16 に示す。引拔速度の低下に伴い、一つ一つの共晶領域サイズが大きくなり、対照的に個数は減少している。これは、引拔速度の低下に伴いデンドライト樹枝一つ一つが大きくなり、デンドライトアーム間隔が大きくなるために、その間隙に囲まれる液相の面積が大きくなるためと考えられる。このデンドライトの 3 重点樹間に取り囲まれた最終濃化液相が共晶凝固する際、周囲のデンドライト固相率が高い場合に液相の供給が不十分になり、ポロシティが発生すると推察される。

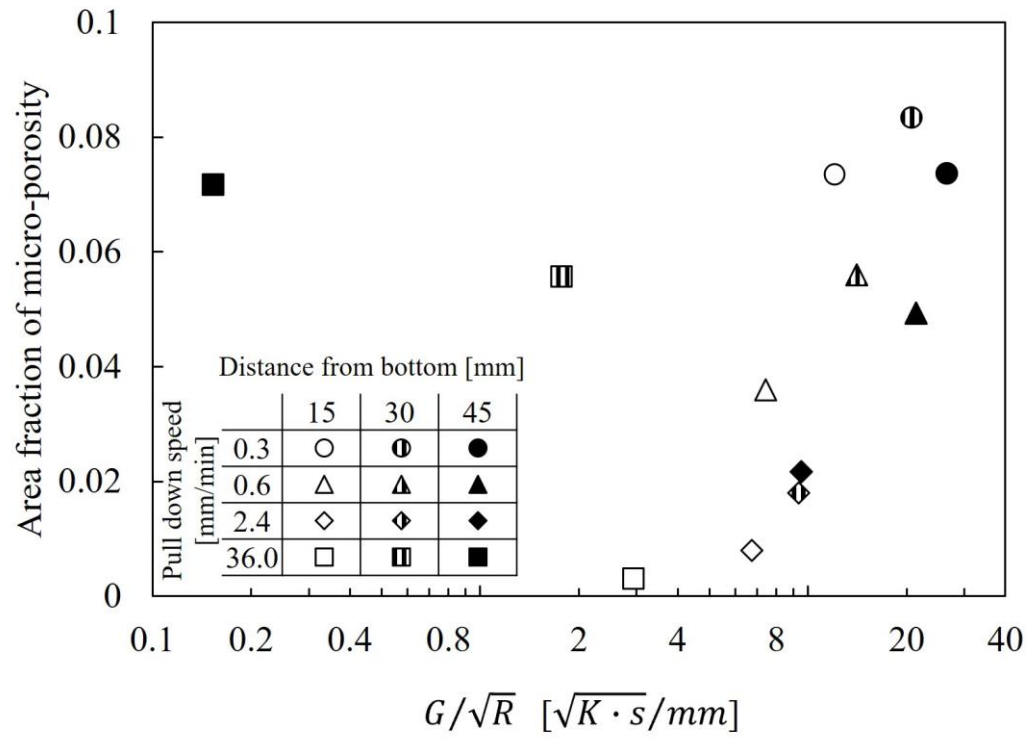


Fig. 4. 14 Relationship between micro-porosities and Niyama parameter $G/\sqrt{R}$.

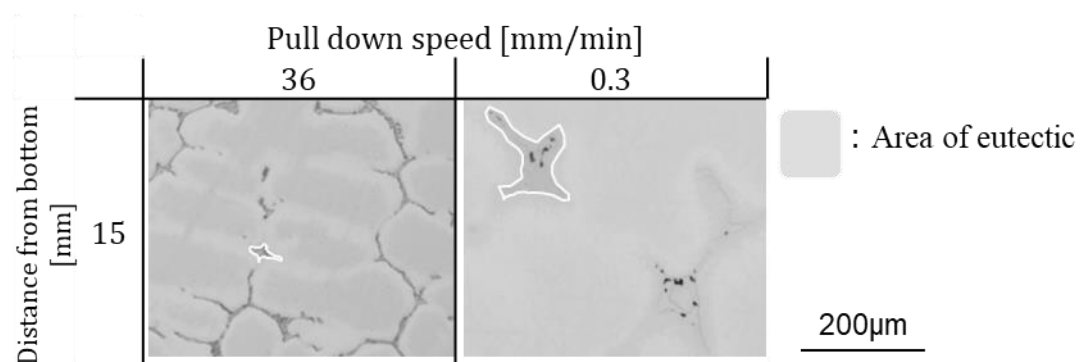


Fig. 4. 15 Comparison of eutectic area in different solidification condition

そこでさらに、凝固中のデンドライト間隙の透過率を評価した。橐らはデンドライトと平行方向の透過率 K_p [m^2]とデンドライトアーム間隔との関係として(4.13)式を提案し、鋼の凝固解析に用いている^{18, 19)}。

$$K_p = 0.0194 \left[\frac{\lambda_2}{1 + (\lambda_2/\lambda_1)} \right]^2 \frac{f_L^3}{(1 - f_L)^2} \quad (4.13)$$

本実験で得られた λ_1 および λ_2 を用いて、(4.13)式を用いて固相率 0.7 から各水準においてデンドライト成長が終了する固相率まで固相率 0.1 ほどの透過率を計算した結果を Fig. 4.17 に示す。ここで、デンドライト成長が終了する固相率，すなわち共晶が生成する固相率は、3.2 章におけるランダムサンプリング法の結果から求めた。また、デンドライト成長の終了する液相率における透過率は黒い印（●，▲，◆および■）で示した。 f_L が 0.7 から 0.02 まで減少するに伴い、透過率はおよそ 3×10^{-9} から 1×10^{-14} まで著しく低下した。さらに、同等の f_L で比較した場合は引抜速度が小さい条件が透過率は大きい，これはデンドライト間隔が大きくなるためである。しかしながら、デンドライト成長の終了する液相率における透過率は、引抜速度 0.3 mm/min の水準（●印）が最も小さくなった。これは、Fig. 4.12 に示すように C，Cr および Mo の添加元素の分配係数が最も低くなり、それに伴い Fig. 4.9 に示すように最も低い液相率までデンドライトが成長したためと考えられる。以上より、 G/R の大きい側のポロシティ発生要因は、デンドライト樹間の最終凝固部から共晶が生成する固相率が高くなり、透過率が低下することで、液相の供給が十分に行われないことで発生したものと推察された。

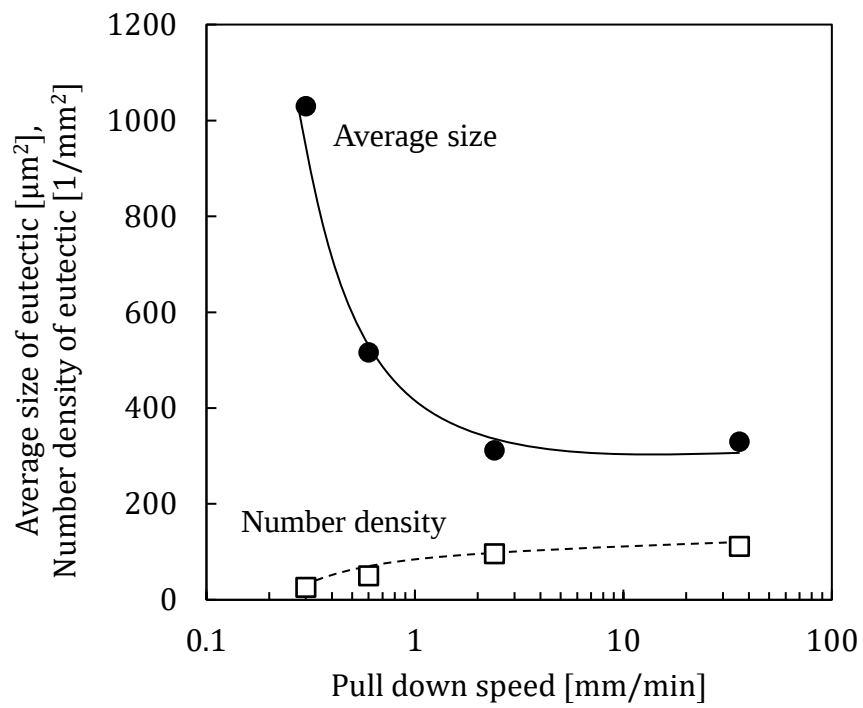


Fig. 4. 16 Average size and number density of eutectic area in different solidification condition.

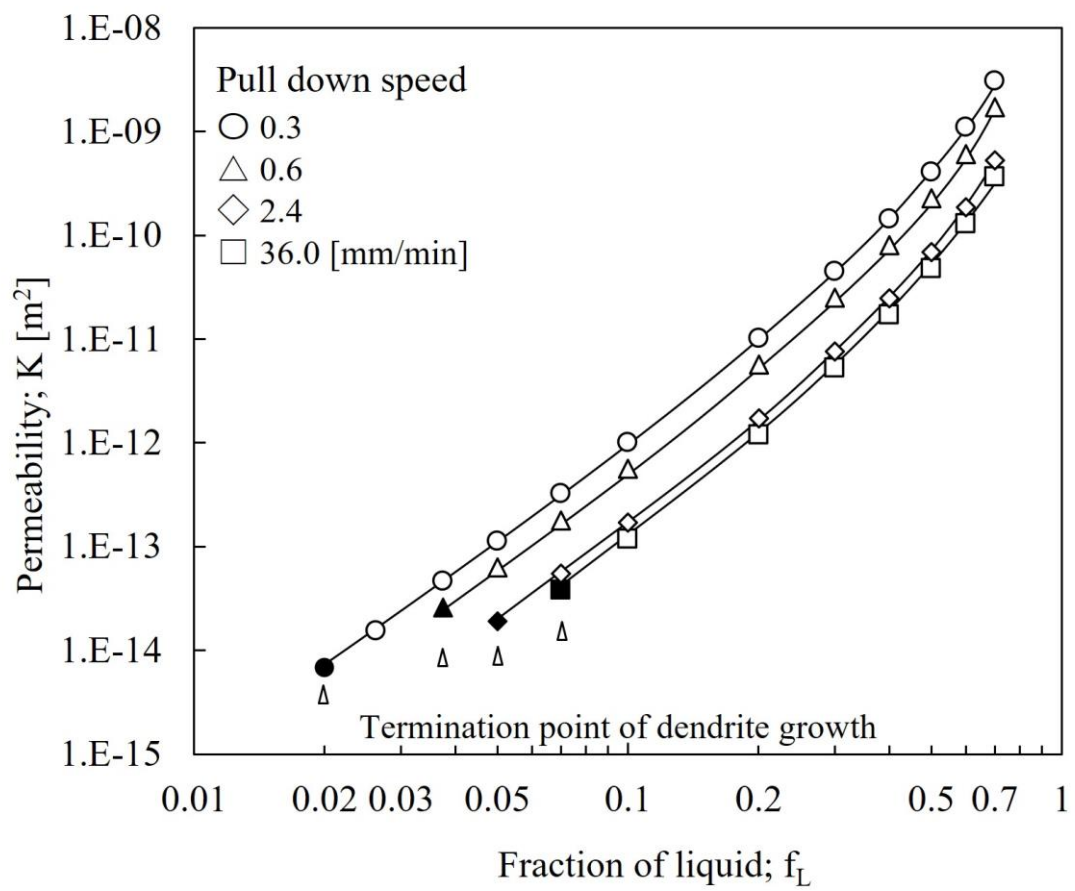


Fig. 4. 17 Relationship between permeability and fraction of liquid.

4.4 結言

8%Cr 鋼の炭化物形態およびマイクロポロシティ生成条件に及ぼすマイクロ偏析の影響を調査するため、700 g の供試材を溶解した後 0.3 から 36 mm/min の引抜速度で一方向凝固を行い、試料のデンドライト 1 次および 2 次アームの成長過程を調査すると共に、ランダムサンプリング法を用いたマイクロ偏析の解析および透過率の推定を行った、本章の小括は以下の通りである。

- (1) 誘導加熱された黒鉛ヒーターなどの工夫により、8%Cr 鋼で 1 次および 2 次アームが十分発達したデンドライトからなる一方向凝固組織を得ることができた。
- (2) デンドライト樹間部には 2 種類の一次炭化物が生成し、 M_7C_3 および M_6C と推定された。
- (3) ランダムサンプリング法を用いたデンドライト内の合金元素分布の解析より、冷却速度の上昇により添加元素の分配係数の低下が示され、また、炭化物が晶出し始める固相率は引抜速度の低下と共に高固相率側へと変化することが明らかとなった。
- (4) マイクロポロシティ面積率は、温度勾配 G と冷却速度 R による $G/\sqrt{R}$ が 1.6 から 7.0 ($K \cdot s$)^{1/2}/mm の範囲で極小となった。 $G/\sqrt{R}$ が小さい場合、マイクロポロシティ発生のしきい値は固液温度幅の大きさを説明が出来ることが分かった。一方、 $G/\sqrt{R}$ の大きい場合のポロシティ発生要因は、デンドライト樹間の最終凝固部において、共晶が生成する固相率の上昇と共に、透過率が低下することで、液相の供給が断たれやすくなるためと推察された。

参考文献

- 1) K Itoh, Y Hitachi and Y Matsuda: Denki-seiko 53(1982) No.4 256.
- 2) K Itoh, K Sudoh, Y Hitachi and Y Matsuda: Denki-seiko 55(1984) No.4 248.
- 3) K Sudoh, Y Hitachi and Y Matsuda: Tetsu to Hagane 71(1985) No.13 S1543.
- 4) E.Niyama, T Uchida, M Morikawa, S Saito: Int. Cast Met. J. 7(1982) No.3, 52.
- 5) Z Ignaszak: ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING, 3(2017), Vol. 17 196-204.
- 6) C Zhang, Y Bao, M Wang, L Zhang: ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING, 2(2016), Vol. 16 27-32.
- 7) K D Carlson and C Beckermann: Proceedings of the 62nd SFSA Technical and Operating Conference, Paper No. 5.6, Steel Founders' Society of America, Chicago, IL, 2008.
- 8) L Nastac: ISIJ International, Vol. 50 (2010), No. 12, pp. 1829–1834.
- 9) M.N.Gungor: Metall. Trans. A, 20A(1989), 2529.
- 10) W.Yang, K.-M.Chang, W.Chen, S.Mannan and J.DeBarbadillo: Metall. Mater. Trans. A, 31(2000), 2569.
- 11) W.Yang, W.Chen, K-M Chang, S.Mannan and J.DeBarbarillo: Superalloys 2000: Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (2000), 75.
- 12) <https://thermocalc.com/products/thermo-calc/>. Accessed: 2024-7-2.
- 13) W. Kurz and D. J. Fisher: Acta Metall. 29(1981) 11.
- 14) T Okamoto, S Matsuo, K Kishitake: Tetsu to Hagane 63(1977) No.6 936.
- 15) K Yamamoto, K Narikiyo, N Sasaguri, H Miyahara, K Mizuno and H Todoroki: Tetsu to Hagane 103(2017) No.12 703.
- 16) E. Scheil, Z.,Metallkd., 34(1942),70.
- 17) Darcy, H.: Les fontaines publiques de la ville de Dijon (1856).
- 18) Y. Natsume, D. Takahashi, K. Kawashima, E. Tanigawa and K. Ohsasa: ISIJ Int., 53(2013), 838.
- 19) Y Natsume: Tetsu to Hagane 103(2017) No.12 738.

第5章 鑄造欠陥予測への適用検討

5.1 緒言

第4章では、合金含有量が高くマイクロ偏析と炭化物形態に及ぼす凝固条件の影響が顕著な冷間工具鋼を対象とし、種々の速度で下方引拔凝固試験を行い、炭化物形態およびマイクロポロシティ生成条件に及ぼすマイクロ偏析の影響を調査した。ランダムサンプリング法を用いたデンドライト内の合金元素分布の解析より、冷却速度の上昇により添加元素の分配係数の低下が示され、また、炭化物が晶出し始める固相率は引拔速度の低下と共に高固相率側へと変化することを示した。マイクロポロシティ面積率は、温度勾配 G と冷却速度 R による $G/\sqrt{R}$ が 1.6 から 7.0 (K·s)^{1/2}/mm の範囲で極小となることを示すと共に、 $G/\sqrt{R}$ が小さい場合、マイクロポロシティ発生のしきい値は固液温度幅の大きさを説明が出来ることを示した。一方、 $G/\sqrt{R}$ の大きい場合には、デンドライト樹間の最終凝固部において、共晶が生成する固相率の上昇と共に透過率が低下することで、液相の供給が断たれやすくなるためにポロシティが生成することが推察された。また第1章で述べた通り、特に大型インゴットにおいて、鑄造欠陥は良品歩留の低下や製品の機械的特性の低下の要因となる恐れがある。インゴットの健全性を評価するための最も基本的な方法として、鑄型の高さや径の比やテーパー、押湯比などの鑄型設計諸元からインゴット内質を予測する方法が提案されている^{1,2,3,4)}。これらの欠陥評価方法は鑄型形状を変数としていることから鑄型設計にはとても有用であるが、内部の凝固状態を予測している訳ではないため、内部の詳細な凝固組織や欠陥情報を得るためには大掛かりな破壊調査が必要であり、時間とコストがかかる。そこで近年はコンピュータ技術の発達に伴い、数値シミュレーションを活用して内部の凝固形態を予測する手法が普及しつつある。各部位の温度勾配や冷却速度といったパラメータを用いて欠陥の発生リスクを予測する手法として、新山パラメータ⁵⁾が最も有名で広く普及しており、鑄造品の欠陥予測への適用事例はAl合金、鋼からNi基超合金まで広く報告されている^{6,7,8,9)}。

そこで本章では、第3章にて実施した佐藤鑄型実験で観察された空隙欠陥の発生状況を、

数値解析シミュレーションにて求めた新山パラメータで予測することを試みた。さらに新山パラメータのしきい値として第4章の一方向凝固試験から得られた結果を用いて空隙欠陥の発生リスクを評価し、新山モデルによる予測精度を考察した。本章での解析には第3章において、熱伝導率の小さい鋳型を用いたインゴットCを対象として選定した。その理由として、第3章にて設計した佐藤鋳型のうちで最も冷却速度が小さく、すなわち実用大型インゴットにより近い条件であること、インゴットA、Bではチルの下部に大きな収縮孔が生成したが、このような巨大引け巣欠陥はインゴット製品部の容積に対して押湯体積が不十分な条件であることなど、実用条件下では鋳型設計で予測可能なものであることから、本章ではデンドライト樹間への液相供給と凝固収縮の関係で決まる微細な収縮孔に注目し、インゴットCのポロシティ発生予測を試みた。

5.2 実験試料および方法

第3章および第4章で用いた8Cr冷間工具鋼は基本的に同一とみなせる組成であるため、凝固シミュレーションに用いる合金の高温物性はTable 5.1に示す基本組成を用い、市販の物性計算ソフトウェアJMatPro^{®10)}を使用して計算した。Table 5.2に鋳造した合金試料および各鋳型の代表的な物性値を示す。また、解析モデルは実験にこれまで用いてきた鋳型(Fig. 5.1)と同寸法のものを用いた。凝固シミュレーションには市販の3次元有限要素法による鋳造シミュレーションソフトウェアTheracast^{®11)}を使用した。また、数値解析結果と実際の熱履歴の整合性を取るために、熱境界条件は本実験の熱電対による実測値で校正した。

5.3 結果および考察

5.3.1 佐藤鋳型におけるポロシティ分布

Fig. 5.2a)に第3章にて作製したインゴットCの縦断面マクロ組織を示すが、空隙はインゴット底面から60 mmから120 mmの範囲に分布している。そこでインゴット底面から60 mm, 75 mm, および120 mmの高さをそれぞれ空隙下部, 中間, 上部の位置づけとして、インゴット中心から外周へ向かって観察したミクロ組織をFig. 5.2b)に示す。

Table 5.1 Chemical composition used for calculation of properties with JMatPro[®] (mass%)

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Initial composition	Bal.	1.0	0.9	0.4	8.0	1.8	0.2

Table 5.2 Materials properties of 8Cr steel and mold materials used in this simulation.

			Cast metal	Mold materials			
			(Temp.)	8Cr steel	SS400	Mullite	Heat insulator
Density (solid)	ρ_s	kg/m ³	273 K	7736	7850	3000	250
Density (liquid)	ρ_l	kg/m ³	1873 K	6844			
Thermal conductivity	κ	W/m · K	273 K	20	51.6	4.2	0.46
Specific heat	C_p	kJ/(kg·K)	273 K	455	450	750	1000
Latent heat	L	kJ/kg		217			

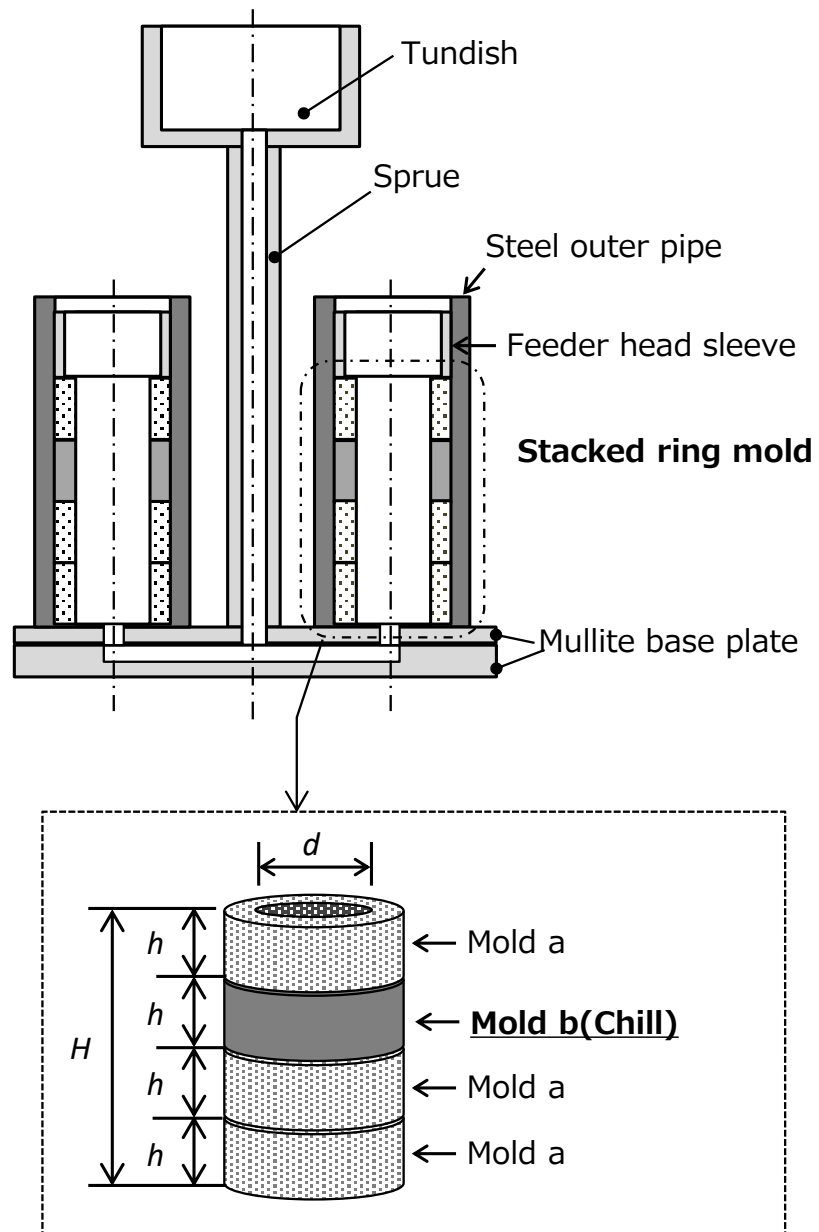


Fig. 5. 1 Schematic drawing of bottom pouring method and experimental mold

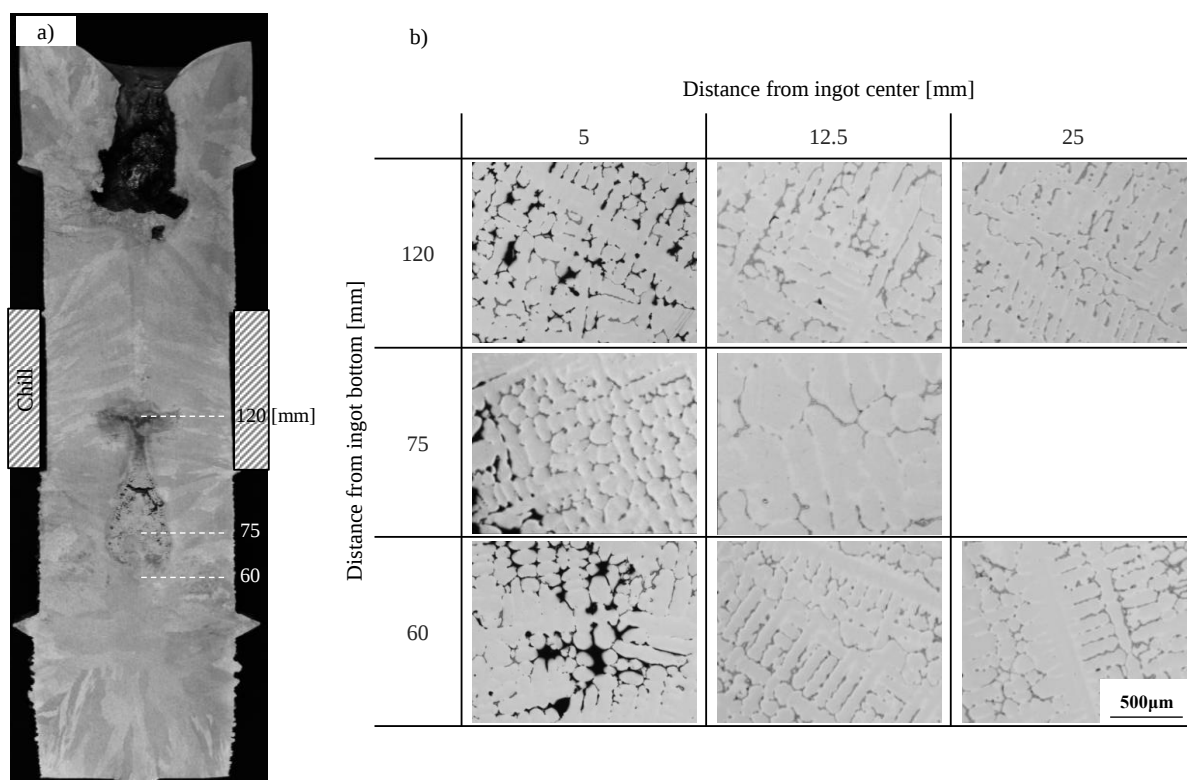


Fig. 5. 2 Macrostructure a), microstructures and micro-porosities b) in ingot C.

ポロシティは観察したどの高さでもインゴットの中心側に生成しており、特に中心から 5 mm 以下の領域で顕著な増加が認められ、いずれもデンドライト樹間に存在している。ポロシティ生成領域の上端および下端、すなわちインゴット底面からそれぞれおよそ 120 mm, 60 mm 付近ではポロシティの生成範囲は半径方向に広がりを持ち、その間の高さでは径方向の広がりが減少する傾向が見られる。Fig. 5.3 に Fig. 5.2 で観察されたマイクロポロシティの面積率を画像解析にて算出し、インゴット中心線からの距離とポロシティ面積率の関係として示す。インゴット半径の 1/2 に相当する、中心からの距離 12.5 mm よりも外周側ではポロシティ面積率は非常に低い、インゴット中心に近い位置では面積率は増加し、中心からおよそ 0 から 5 mm 程度の範囲では面積率が急増し、インゴット底面より 60 mm 高さの位置で最大約 6 %の面積率となる。空隙が分布している領域の上下端に近い位置である 60 mm, 120 mm 位置のポロシティ面積率は、その間の高さである 75 mm 位置よりも高く、より外周側から増加が認められる。

5.3.2 凝固シミュレーションを用いた新山パラメータ分布の予測

これらのポロシティの発生と新山パラメータとの関係を調査するため、インゴット C における凝固シミュレーションで得られた各部位の温度勾配 G と冷却速度 R を用いて新山パラメータ $G/\sqrt{R}$ を算出し、インゴットの中心を通る縦断面上の分布をカラーコンター図として出力したものを Fig. 5.4 示す。 $G/\sqrt{R}$ が 0.55 以下の領域を赤色、5 以上の領域を青色で示している。インゴット頂部の押湯内に $G/\sqrt{R}$ の小さい領域が予測されるが、これは頭部引け巣に相当すると考えられる。Fig. 5.2a) に示したように、実験で作製されたインゴットにも大きな引け巣が確認できるため、新山パラメータはこのような大きな引け巣の発生位置予測にも適用できる可能性を示しているが、本来の新山パラメータは第 4 章で議論したようにデンドライト樹間の液相の供給と収縮のバランスによってデンドライト内に発生するマイクロポロシティをモデルとしているため、本章ではインゴット頭部の押湯部は参考程度に留め、チルよりも下部に生成した微細なポロシティについて詳細に検討する。

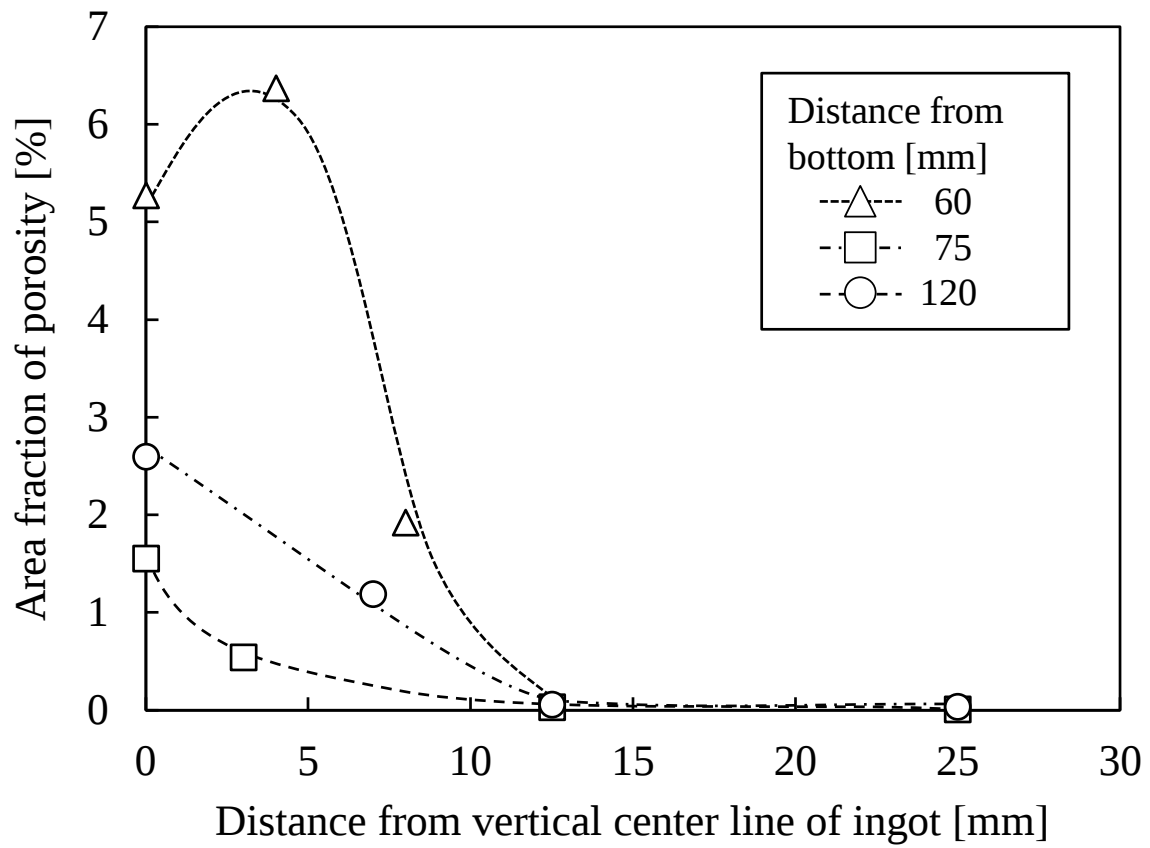


Fig. 5. 3 Area fraction of micro-porositities at several height in ingot C.

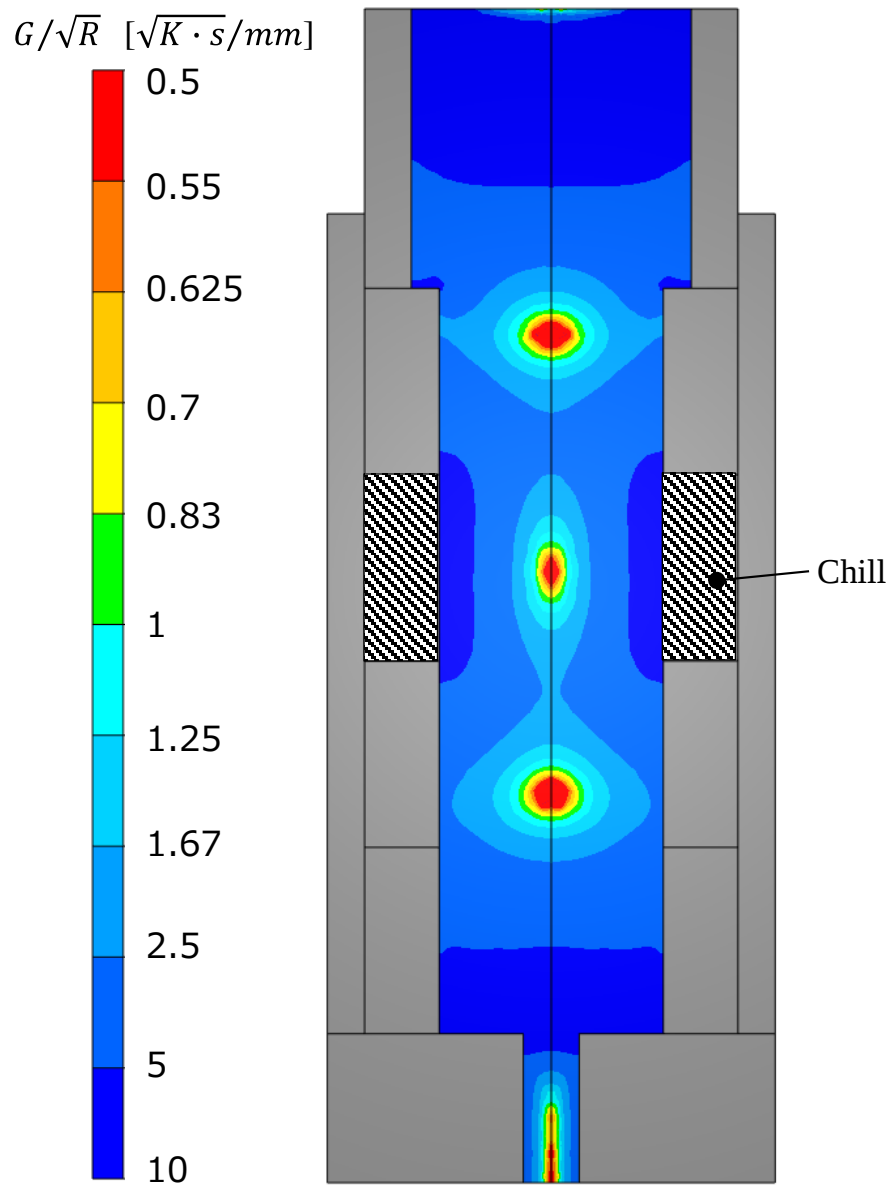


Fig. 5. 4 Predicted distribution of Niyama parameter $G/\sqrt{R}$ in ingot C.

チルよりも下部の領域では、 $G/\sqrt{R}$ の特に小さい、すなわち $G/\sqrt{R} < 0.55$ となる領域はインゴット底面から約 125mm の高さ、インゴット底面から約 60 mm の 2 つの領域であり、その 2 点間の領域の $G/\sqrt{R}$ はそれらの 2 か所よりはやや大きいものの、インゴットの健全部と比較すると低下している。Fig. 5.2 においてマイクロポロシティの分布している領域の高さ方向の位置はインゴット底面から 60 mm から 120 mm の範囲であり、2 か所の $G/\sqrt{R}$ の小さい位置に挟まれた領域と良く一致する。また、同様に Fig. 5. 2a) のマイクロポロシティの発生領域の概形は中間部分がくびれた砂時計のような形態を示すが、シミュレーション結果の $G/\sqrt{R}$ の低い領域も類似の形状をしており、発生形態をよく再現していると考えられる。

5.3.3 新山パラメータを用いたポロシティ発生しきい値の予測

続いて、マイクロポロシティの発生する新山パラメータのしきい値を調査するため、ミクロ組織観察で得られたポロシティの面積率を y 軸とし、それぞれの対応する位置において凝固シミュレーションで予測された $G/\sqrt{R}$ の値を x 軸とした時の関係を Fig. 5. 5 に示す。 $G/\sqrt{R}$ が約 $3.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ を境界として、それ以下の値ではポロシティの発生が確認され、それ以上の値ではポロシティの発生は見られない。第 4 章の同等合金を用いて行った引拔凝固試験では、 $G/\sqrt{R}$ が $1.6 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ でポロシティの生成が確認され、 $G/\sqrt{R}$ が $2.8 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ ではポロシティが生成しなかったことから、引拔凝固試験から得られるポロシティの発生しきい値は $G/\sqrt{R}$ が 1.6 から $2.8 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ の間にあると考えられる。本章での解析により、佐藤鋳型のポロシティ発生しきい値となる $G/\sqrt{R}$ の値は $3.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ であると推察されることから、第 4 章で得られたポロシティの発生しきい値の範囲からわずかに高い値ではあるものの概ね一致する結果であり、本合金において、引拔凝固試験で得られた新山パラメータのポロシティ発生しきい値を佐藤鋳型に適用することが可能であることを示している。一方、第 4 章の引拔凝固試験では、 $G/\sqrt{R}$ が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ よりも大きい範囲においても、ポロシティの発生が認められた。

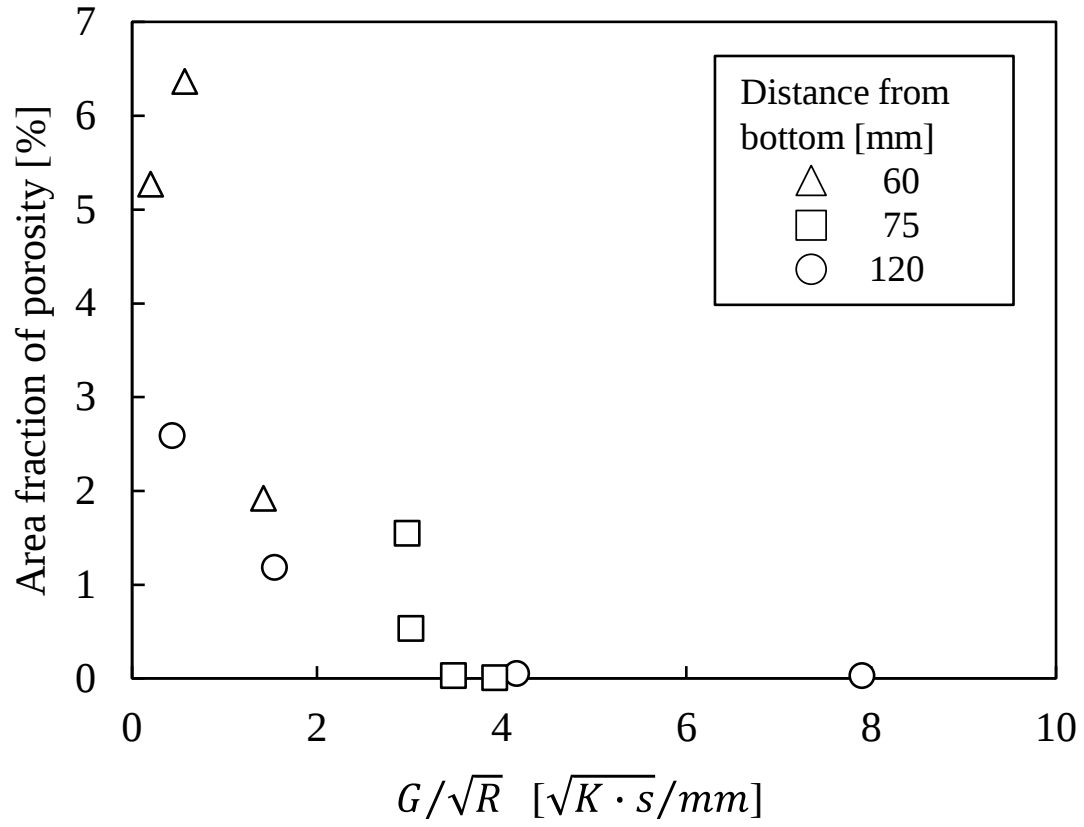


Fig. 5. 5 Relationship between micro-porosities and Niyama parameter $G/\sqrt{R}$ in ingot C.

Fig. 5. 4 に示したインゴット C の $G/\sqrt{R}$ の分布において、 $G/\sqrt{R}$ の値が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ よりも大きい部位は、チル部の最表面でチルに接している領域と、インゴット底面の鋳型と接している部位であるが、これらの位置ではいずれもポロシティの生成は確認されていない。引拔凝固試験と佐藤鋳型実験において、 $G/\sqrt{R}$ が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ よりも大きい範囲でポロシティの発生条件に違いが生じている理由を考察する。Fig. 5. 6 に、第 3 章の佐藤鋳型実験と第 4 章の引拔凝固実験から得られた冷却速度とデンドライト 2 次アーム間隔の関係を示す。同等の合金を用いた 2 種類の実験を比較すると、それぞれの実験の冷却速度範囲は異なるが一部でオーバーラップしており、デンドライト 2 次アーム間隔は同等の冷却速度で比較すると佐藤鋳型実験のほうがやや小さい傾向があるものの、計測の偏差を含めて評価すると実験系が異なっても概ね同様の傾向を示す。引拔凝固試験では、実機の大型インゴットの凝固速度の遅い領域におけるミクロ偏析や炭化物の生成挙動を調べるため、冷却速度は非常に低速度域である 0.02 K/s から 0.4 K/s までの範囲で変化させた。いっぽう、佐藤鋳型実験の冷却速度は最も小さいものでインゴット C の 0.22 K/s である。第 4 章で示した通り、 $G/\sqrt{R}$ が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ よりも大きい領域のポロシティの発生は、引拔速度が 0.3 および 0.6 mm/min の条件で観察された。これらの条件では冷却速度はそれぞれ 0.025 K/s および 0.055 K/s という非常に小さい冷却速度の条件下で、固相内拡散の進行により溶質元素の分配係数が増加し、デンドライト樹間の最終凝固部において、共晶が生成する固相率の上昇し、透過率が低下することで、液相の供給が断たれやすくなるためポロシティが発生するものと推察された。いっぽう、佐藤鋳型実験で $G/\sqrt{R}$ が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ よりも大きい部位はチルの最近傍の冷却速度 R が大きく温度勾配 G が大きい領域であり、引拔凝固試験で観察された現象は起きていないと推察される。以上より、佐藤鋳型実験におけるミクロポロシティ発生しきい値の $G/\sqrt{R}$ は $3.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ であり、それ以下でポロシティが生成し、それ以上では生成しないことが示された。

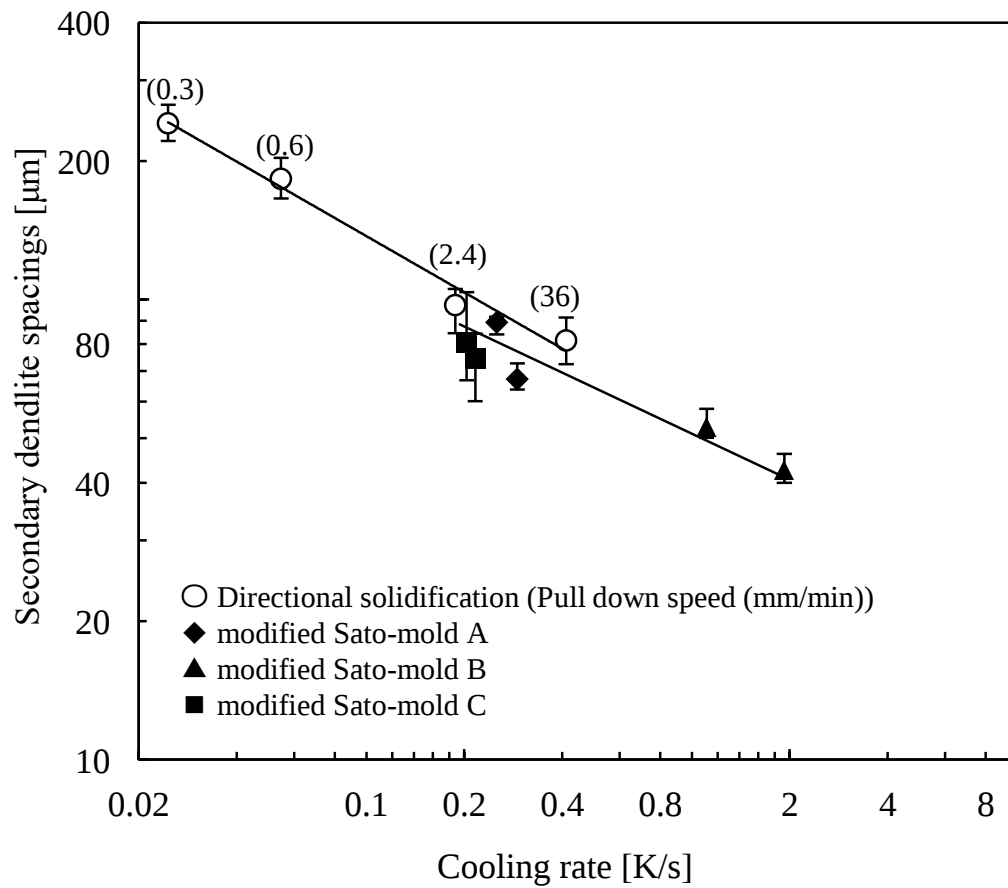


Fig. 5. 6 Relationship between secondary dendrite arm spacing and cooling rate in various experiment.

5.4 結言

8%Cr 鋼の佐藤鋳型実験におけるマイクロポロシティ生成条件を調査するため、インゴット各部位のマイクロポロシティの面積率を計測するとともに、計算凝固シミュレーションを行い、試料各部位の新山パラメータ $G/\sqrt{R}$ の推定を行い、観測されたポロシティ面積率と比較を行った。本章の小括は以下の通りである。

- (1) ポロシティはインゴット底面から 60 から 120 mm の範囲で中心側に生成しており、特に中心から 5 mm 以下の領域で顕著な増加が認められ、いずれもデンドライト樹間に存在していた。
- (2) 凝固シミュレーションによる計算の結果、 $G/\sqrt{R}$ の特に小さい領域はインゴット底面から約 125mm の高さで、インゴット底面から約 60 mm の 2 つの領域であり、その 2 点間の領域も $G/\sqrt{R}$ の小さい領域で繋がっていた。
- (3) 佐藤鋳型実験におけるマイクロポロシティ発生しきい値の $G/\sqrt{R}$ は $3.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ であり、引拔凝固試験から推測されたしきい値と良く一致した。 $G/\sqrt{R}$ が $3.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ 以下でポロシティが生成し、それ以上では生成しないことが明らかとなった。

参考文献

- 1) Y Tsuchida, Y Miyashita, R Imai, J Tamai, T Horie and K Tagushi: *Tetsu to Hagane* 68(1982) No.16 2488.
- 2) K Tashiro, S Watanabe, I Kitagawa and I Tamura: 1981 *Tetsu to Hagane* 67 No.1 104.
- 3) H Yamada, T Sakurai, T Takenouchi and Y Iwanami: 1987 *Tetsu to Hagane* 73 No.14 1706.
- 4) K Kinoshita, H Kitaoka, S Okano, and T Emi 1979 *Tetsu to Hagane* 65 No.13 1868
- 5) E.Niyama, T Uchida, M Morikawa, S Saito: *Int. Cast Met. J.* 7(1982) , No.3, 52
- 6) Z Ignaszak: *ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING*, 3(2017), Vol. 17 196-204
- 7) C Zhang, Y Bao, M Wang, L Zhang: *ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING*, 2(2016), Vol. 16 27-32
- 8) K D Carlson and C Beckermann: *Proceedings of the 62nd SFSA Technical and Operating Conference*, Paper No. 5.6, Steel Founders' Society of America, Chicago, IL, 2008.
- 9) L Nastac: *ISIJ International*, Vol. 50 (2010), No. 12, pp. 1829–1834.
- 10) <https://www.usi-asia.com/jmatpro/index.html/>. Accessed: 2024-7-2.
- 11) <https://www.transvalor.com/en/thercast/>. Accessed: 2024-7-10.

第6章 総括

自動車の軽量化や製造コスト削減などの目的で、近年プレス用工具鋼金型の大型化が進んでいる。特殊鋼の大断面鋼塊を得るにはインゴット鑄造が選択されるが、同時に品質要求が高いため、マクロ偏析や鑄造欠陥に起因する製品不良を抑制するための製造技術が求められる。炭素をはじめとして各種の合金元素を含有している鋼のインゴット鑄造において懸念すべきはマクロ偏析であり、デンドライト樹間距離単位で発生するミクロ偏析よりも大きなスケールで発生し、その後の工程で除去が困難で製品品質に大きな影響を与えることから発生を予測・制御するための検討がなされてきた。マクロ偏析と鑄造欠陥の生成には鑄型設計が深く関与していることから、鑄型設計諸元からインゴット内質を予測する方法が提案されてきた。これまでの検討ではザクの発生指数という定性的な指標のみを議論しており、特定部位における凝固形態との相関は示されていない。また、鑄型の形状のみを指標とする検討では、調査に用いた材料に依存する条件を逸脱する範囲まで適用できるか疑問が残る。いずれも視的なザクの大きさを予測するに留まっており、インゴットの任意の位置における空隙欠陥の定量的予測には至っていない。

さらに、他成分系であり、かつその合金種類と合金含有量の組み合わせが膨大になる特殊鋼において、マクロ偏析現象を実験鋼塊で再現した事例は多くは無く、例えば高炭素工具鋼などのミクロ偏析によって生じる1次炭化物が、ブリッジングやその結果生じる液相吸引などの現象におよぼす影響は十分に明らかにされていない。

加えて、凝固収縮に対して液相供給が阻害される領域では、空隙欠陥が生成される懸念がある。空隙性欠陥の発生モデルとして、各部位の温度勾配 G と冷却速度 R を組み合わせた $G/\sqrt{R}$ の値を用いて欠陥の発生リスクを予測する新山パラメータが最も有名で広く普及しているが、しかし本来、新山パラメータは一定に成長するデンドライト凝固を仮定しており、晶出炭化物が生成する系、共晶合金などへの適用可否は不明である。

近年、佐藤らは鑄型中腹に設置したチル（冷やし金）により、人工的にブリッジングを誘発させる実験室規模の小型インゴット（佐藤鑄型）を開発した。しかし、これまでのこ

のような実験は、比較的融点が低く実験室規模で実験が行いやすい Al 合金や Bi 合金を対象としたものが多く、鋼材についても比較的合金含有量の少ない低合金鋼に限定されており、合金固有量の多い特殊鋼における研究事例はほとんど無い。そこで本研究では、特殊鋼のブリッジング現象やマクロ偏析現象を再現可能な実験的評価手法を確立することと、凝固シミュレーションから鑄造欠陥の生成予測を実現する評価手法を確立することを目的とした。

本研究の成果として得られた結論を以下に纏めて示す。

第 1 章は緒論であり、インゴット鑄造における品質制御の重要性を述べ、従来の研究の問題点並びに本研究の目的について述べた。これまで、マクロ偏析は固液共存領域においてデンドライト樹間を透過する液相の挙動によって大きく影響されることが明らかにされており、計算機の進歩と併せて、凝固シミュレーションモデルが確立し、マクロ偏析の再現が可能となってきた。遊離等軸晶の浮上や沈降などの固相流動は正確な予測モデルの構築には現在でも至っていないが、固相流動を考慮しないモデルとしては、商用のシミュレーションソフトでも大型鋼塊に見られる逆 V 偏析などのチャンネル状偏析も予測が可能になってきている。しかし、高炭素含有量あるいは合金含有量が大の特殊鋼の鑄造過程におけるマクロ偏析および空隙欠陥の生成の影響因子を明らかにして健全な特殊鋼大型鋼塊を製造するためには、マクロ偏析および空隙欠陥の発生予測・制御を可能にする技術を確立する必要がある。さらに、特殊鋼大型鋼塊におけるマクロ偏析や欠陥生成挙動を再現可能な実験室サイズの鑄型と、その実験と対となる計算シミュレーションにて凝固過程をモデル化することにより、多大な時間と金額を要する実機大型鋼塊の鑄造試験と破壊調査によるトライ&エラーをすることなく、短期間で実機の最適製造条件を予測できる可能性を示唆した。

第 2 章では、研究室サイズの佐藤鑄型を用いた実験を特殊鋼のマクロ偏析現象の解明に適用できるか調査するため、ムライト製の鑄型の中央部に鉄製のチルを有する実験用鑄型を作製し、各種の特殊鋼を鑄造し、凝固組織を評価した。比較的小型の鑄型でも大型品と同様の特殊鋼のマクロ偏析、鑄造欠陥の形成が再現できることが示された。また、Fe-0.45% C 炭

素鋼，Fe-1% C-1.8% Cr 軸受鋼および Fe-1% C-8% Cr-1.8% Mo 高炭素工具鋼を鑄造し，空隙やマクロ偏析の形成に及ぼす合金の種類の影響を調べ，鋼種によって空隙の形態および発生位置は大きく変化することを明らかにした。

第3章では，ブリッジング部における透過率がマクロ偏析におよぼす影響を調査するため，また，大型鋼塊と実験室サイズの鑄型におけるマクロ偏析や欠陥生成挙動の再現可能性を理解するため，佐藤鑄型の大きさを相似形で変化させた2種類の鑄型と、同形状の鑄型で鑄型材質を変更することで凝固速度を変化させたものを用意し、Fe-1% C-8% Cr-1.8% Mo-0.2% V 冷間工具鋼を鑄造した。その結果，大きなインゴットでは，チル内のブリッジング部の透過率が高く，チルの上部から濃化液相の吸引が顕著となること、一方，断熱性の高い鑄型を用いたインゴットでは，インゴット下部の液相率が低下するまでチル中心の透過率が高い状態が維持されているので顕著なマクロ偏析が形成されないことなどを明らかにした。

第4章では，シミュレーション解析から算出される，新山パラメータに代表される鋼塊の健全性指標についても同様に，高炭素かつ合金含有量の多い特殊鋼への適用の妥当性は十分に調べられていない。Fe-1% C-8% Cr-1.8% Mo-0.2% V 冷間工具鋼を試料として用いて種々の速度で下方引抜凝固試験を行い，炭化物形態およびマイクロポロシティ生成条件に及ぼすマイクロ偏析の影響を調査した。冷却速度の上昇により添加元素の分配係数の低下が示され，また，それに伴い炭化物が晶出し始める固相率は引抜速度の低下と共に高固相率側へと変化することを示した。マイクロポロシティ面積率は，温度勾配 G と冷却速度 R による新山パラメータ $G/\sqrt{R}$ による整理が可能かを調査したところ， $G/\sqrt{R}$ が 1.6 から 7.0 (K·s)^{1/2}/mm の範囲で極小となることが示され， $G/\sqrt{R}$ の小さい側は新山らのモデルに固液温度幅を考慮することで説明できることを示すと共に， $G/\sqrt{R}$ の大きい側のしきい値は非常に凝固速度が小さいことで共晶が生成する固相率の上昇と共に透過率が低下することで，液相の供給が断たれやすくなるためにポロシティが生成易くなることを示した。

第5章では，佐藤鑄型実験で観察された 8%Cr 鋼の空隙欠陥の発生状況を，数値解析シミュレーションにて求めた新山パラメータで予測することを試みた。さらに新山パラメータのしきい値として第4章の一方向凝固試験から得られた結果を用いて空隙欠陥の発生リ

スクを評価し、新山モデルによる予測精度を考察した。佐藤鋳型実験におけるマイクロポロシティ発生しきい値となる $G/\sqrt{R}$ は $3.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ であり、この値以下でポロシティの発生が認められた。佐藤鋳型において一方向凝固試験で得られたしきい値と良く一致する結果であり、十分に適用可能であることを示した。一方、第4章では冷却速度が 0.05 K/s 以下の領域では $G/\sqrt{R}$ が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ 以上の大きさでもポロシティの発生が確認されたが、佐藤鋳型実験では最も遅い断熱鋳型を使用した試料でもその冷却速度は 0.2 K/s であり、 $G/\sqrt{R}$ が $7.0 \text{ (K}\cdot\text{s)}^{1/2}/\text{mm}$ 以上の領域におけるポロシティの発生は認められなかった。

本研究により、実験鋳型で特殊鋼のマクロ偏析および空隙欠陥の生成を再現し、評価する手法を確立することができた。また、実機相当の冷却速度を再現可能な一方向引拔凝固試験を用いて、合金元素の分配挙動や欠陥生成のしきい値を求め、その結果を活用した凝固シミュレーションにより実験鋳型の欠陥生成を精度よく予測することが可能となった。しかしその有用性は実機の大型鋼塊で発生するマクロ偏析および鋳造欠陥の解決を通じて大きく発揮され则认为る。

以下に本研究の今後の展望を示し、本論文の結びとする。

本研究は、大型鋼塊を用いずとも、大型鋼塊で発生するマクロ偏析、空隙欠陥の発生を実験室レベルで再現できるため、例えば新規開発の合金を実機量産に移行する際の最適工程の検討に役立てることが可能である。従来であれば数十 kg の実験試作から始まり、1000 kg 程度の小鋼塊試作を経て、最終的に量産サイズの試作を行うが、これには多大な時間と費用を要していた。さらに、そのようなステップを踏んでもなお、小規模の鋼塊では大型鋼塊で発生する可能性のあるマクロ偏析やザクなどの空隙性欠陥の発生リスクを評価することが出来ず、量産規模の大型試作の段階になって初めて露呈した課題に対処していた。しかし、本研究成果を用いれば、そのような工程を経ることなく、開発スピードとコストの大幅な削減が見込まれる。また、本研究成果の応用的展開として、実機鋳塊の偏析や欠陥を再現した小型試験片を用いて後工程の鍛造や熱処理にて偏析の均質化や欠陥の圧着条件を見出すための試験を実施することが可能である。鋳造から鍛造熱処理まで工程

を一貫して再現することで、製造工程全体を通して製品の高品質化への貢献が可能である。本論文には書面の都合上含めなかったが、本研究で作製した鋼塊を種々の条件で鍛造し、鑄造時の欠陥生成条件である新山パラメータと、鍛造時の空隙圧着に必要な条件の Q 値を比較し、健全な鋼塊を得る指標を得ることに成功している¹⁾。

本論文は、一部の代表的な特殊鋼を用いた結果であり、非常に多岐に渡る特殊鋼について適用範囲を検証出来ていない。また、マクロ偏析やザク欠陥の定量的な予測には至っておらず、そのためには本研究で用いた代表的実用鋼だけでなく、系統的に組成を変動させたモデル合金による解析が必要と考える。今後はそれらの課題に取り組み、本論文で確立した技術の汎用性を高めると共に、実機への活用を達成できるよう努めていきたい。

参考文献

- 1) K. Chiba, J. Nakagawa and Y. Sumi: Proc. 71th Jpn. Jt. Conf. Technol. Plast., (2024), 614.

謝辞

本研究を実施するにあたり，博士課程三年間の間，懇切な御指導、御鞭撻を賜りました九州大学工学研究院材料工学部門 宮原広郁教授に深く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり，貴重な御助言を賜りました九州大学工学研究院材料工学部門 中島邦彦教授，九州大学大学院工学研究院海洋システム工学部門 後藤浩二教授に感謝いたします。

研究についてのみならず，研究生活等においても示唆に富むご助言を頂きました九州大学工学研究院材料工学部門 森下浩平准教授に深く感謝いたします。

社会人博士留学をご承認頂きました大同特殊鋼株式会社 松村康志執行役員，業務の傍ら研究活動を行うにあたり多大なるご理解とご支援を頂いた技術開発研究所 迫間保弘所長，植田茂紀副所長，山内貴司副所長に感謝申し上げます。

本研究の結果には，大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 山下正和氏による佐藤鋳型の改良，引拔凝固試験の基礎となった東圭嗣氏によるサセプタ溶解炉の設計および製作，成田駿介氏，千羽克征氏による凝固試験および調査と折に触れた議論を含めた，多大なるご協力のもと成し遂げられたものであり，この場を借りて感謝申し上げます。

また本研究成果を応用し，塑性加工の分野にも有益な知見を広げて頂いた，大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 岡島琢磨博士，辻知輝氏に感謝申し上げます。

最後に，日々の健康を気遣い，精神的にも支えになってくれた家族の皆様に感謝申し上げます。

鷺見 芳紀

令和6年7月