

急速凝固 18Cr-8Ni ステンレス鋼の初期凝固過程の解析

水上 英夫*・鈴木 俊夫*²・梅田 高照*³

Numerical Analysis for Initial Stage of Rapid Solidification of 18Cr-8Ni Stainless Steel

Hideo MIZUKAMI, Toshio SUZUKI and Takateru UMEDA

Synopsis:

The initial stage of the rapid solidification of 18Cr-8Ni stainless steel has been numerically analysed using the cooling curves at the sample surface obtained in the experiments. Heat transfer coefficient between the chill substrate and the samples is determined by fitting the calculated cooling curves to experimental ones.

In the vicinity of the surface, there exists the region where growth rate and temperature gradient are very large. The length of the region is nearly equal to that of the initial solidification structure of samples. The solidification conditions in the sample are estimated and the relation between secondary dendrite arm spacing and cooling rate is obtained.

Key words: stainless steel; rapid solidification; dendrite arm spacing; numerical analysis; heat transfer coefficient.

1. 緒 言

最近研究開発が進められているストリップキャストリングなどニアネットシェイブ連铸法では、安定した表面品質を得ることが課題である。これには铸片表面での初期凝固組織形成過程を理解し、これを制御する必要がある。しかし、初期凝固組織は表面近傍で極く短時間にその形成を完了するため、従来の測定法では現象を正確に捉えることが困難であった。

そこで、著者らは光センサーにより 18Cr-8Ni ステンレス鋼の初期凝固時の試料表面温度を計測し、凝固条件と初期凝固ミクロ組織の関係を検討してきた。その結果、表面の凝固開始以前に過冷現象が見られること、その過冷度は冷却速度に依存すること、また、表面近傍では準安定オーステナイト相のセル組織が成長し、その後 δフェライト相のデンドライト組織に遷移していることなど、初期凝固特有の現象を明らかにしてきた^{1)~3)}。

これら一連の実験を通じて、広い冷却速度範囲におけ

る試料表面の冷却条件を測定し、凝固組織との関係を明らかにした。しかし、初期凝固組織の形成やその機構を理解するためには、試料内部でのより詳細な凝固条件を知ることが必要である。そこで本研究では、実験により得られた冷却曲線を用いて、現象を単純化した凝固解析を行った。その解析を通じて、チル-試料間の界面熱伝達係数を推定するとともに、試料内部の凝固条件を算出し、初期凝固組織との関連を検討した。

2. 解析方法

実験方法は前報と同様で、以下にその概略を記す。Ar ガス雰囲気下で、石英ノズル内の 18Cr-8Ni ステンレス鋼 3g を高周波誘導加熱により溶解し、これを 1823 K でノズル内に Ar ガスを噴出することによりノズル直下の铸型に铸込んだ。試料は、チル板上に設置した石英管铸型中で一方向凝固する。この時の試料表面の光をチル板中心部に開けた直径 0.5 mm の小孔から取り入れ、バンドパスフィルターにより単色化し、シリコン

平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 9 月 5 日受付 (Received Sep. 5, 1991)

* 東京大学工学部総合試験所 (現:住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所) 工博 (Engineering Research Institute, The University of Tokyo, Now Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*² 東京大学工学部総合試験所 工博 (Engineering Research Institute, The University of Tokyo)

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

フォトダイオードにより電気信号に変換した。この電気信号を校正曲線により温度に換算し、試料表面温度の時間変化を求めた。急速凝固 18Cr-8Ni ステンレス鋼小滴試料の凝固では、Fig. 1 の冷却曲線の例に示すように大きな過冷却を伴う。試料の表面温度は冷却開始後に液相線温度以下まで時間とともにほぼ直線的に低下する。その後、冷却速度はわずかに減少し、極小値に至る。ここで表面温度は上昇しなだらかなピークの極大値を示し

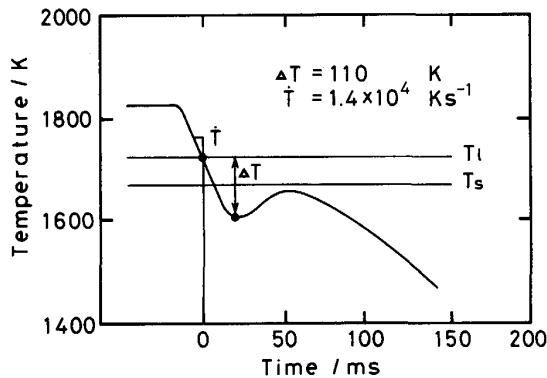


Fig. 1. An example of the cooling curve at the sample surface obtained in the experiments.

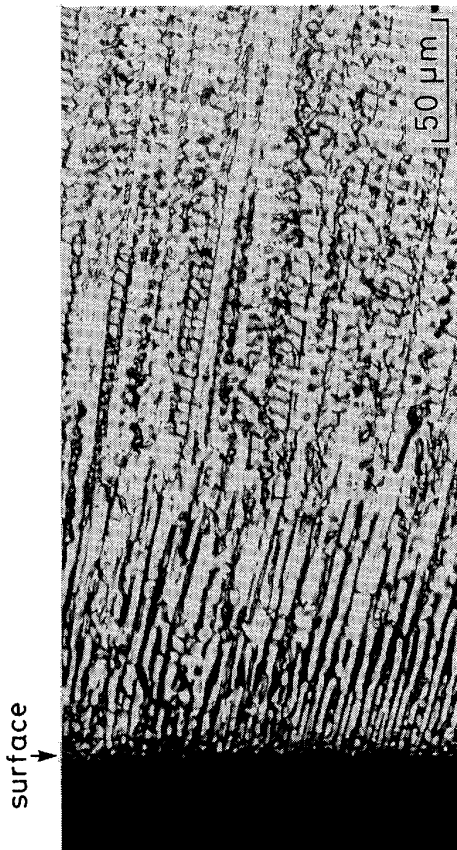


Photo. 1. Microstructure of a rapidly solidified 18Cr-8Ni stainless steel sample.

た後、再び低下していく。実験では液相線通過時の冷却曲線の傾きを冷却速度、試料の液相線温度から極小値までの温度差を過冷却として算出した。

Photo. 1 は得られた試料縦断面マイクロ凝固組織の典型例を示す。試料表面から中心に向かってセルが一方向に整列して成長し、その後試料内部では凝固組織は δ フェライト相のデンドライトに変化する。このような組織変化は成長相の差に起因し、前報で述べたようにセル組織は準安定オーステナイト相が成長したものであり、これがステンレス鋼の初期凝固組織を特徴づけている。

測定した試料表面の冷却曲線を用いた凝固解析では、チル-試料間の界面熱伝達係数と凝固温度範囲あるいは凝固界面温度を決めなければならない。前者については後述のように界面熱伝達係数をパラメータとした冷却曲線に対するフィティングにより決定できる。

後者の凝固界面温度については、状態図によって凝固界面温度あるいは凝固温度範囲を与える通常の方法は使用できない。液相線温度などを凝固界面温度として与えた場合には、凝固開始と共に表面温度は与えた凝固界面温度にまで回復する。しかし、測定した冷却曲線では、試料表面温度は準安定オーステナイト相の液相線温度を下回っており、多くの場合固相線温度にも達していない。このため、凝固界面温度を与えた解析では、実験による冷却曲線とは大きく異なった冷却曲線を与えることになる。また、急速凝固のデンドライト成長理論⁴⁾⁵⁾による方法も、界面温度自身が成長速度と成長速度に依存する分配係数により変化すること、また界面温度と固相率が与えられないことから直接には適用できない。

そこで、潜熱発生を考慮した熱バランスを満足するように凝固界面温度を定める計算を行った。また、界面熱伝達係数を簡単に求めるために、試料表面が凝固開始する以前の過程（最大過冷却に至るまで冷却過程）とそれ以降の過程（極大値温度に至る復熱とその後の冷却過程）に分けて解析を行った。

2.1 表面の凝固開始以前の冷却過程

前述のように、試料表面温度は最大過冷却近傍までほぼ直線的に低下し、この間は潜熱の発生を考慮する必要がない。熱物性値が一定で、半無限体の表面温度が時間の1次関数として与えられる場合、内部の温度分布は解析的に求められ、次式となる⁶⁾。

$$T = T_0 - \dot{T} \cdot t \left\{ \left(1 + \frac{x^2}{2at} \right) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{at}} - \frac{x}{\sqrt{\pi at}} \exp \left(-\frac{x^2}{4at} \right) \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、初期条件および境界条件は $t=0$ で $T = T_0$, x

= 0 で $T = T_0 - \dot{T} \cdot t$, $x = \infty$ で $T = T_0$ である。(1) 式の試料温度分布から, $x = 0$ (試料表面) での試料から鑄型への熱流束が求まる。ここで, 鑄型の温度を一定と仮定すると, 熱流束からチル-試料間の界面熱伝達係数が求められ, 次式となる。

$$h = \frac{k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0}}{T - T_c} \dots\dots\dots (2)$$

ただし, (1), (2) 式中の記号は, T : 試料側表面温度 [K], T_c : 鑄型側表面温度 [K], x : 距離 [m], t : 時間 [s], α : 熱拡散率 [m^2/s], k : 熱伝導率 [W/mK], h : 界面熱伝達係数 [W/m^2K], \dot{T} : 冷却速度 [K/s] である。

2.2 表面の凝固開始以降の冷却過程

試料表面の凝固開始以降は潜熱が発生するので, (1) 式の解析解は適用できなくなる。また, 前述のように凝固界面温度を定められないので, 通常の凝固解析のアルゴリズム^{7)~9)}を適用できない。さらに, 界面での境界条件は未知数である凝固速度と界面温度を含み, 両者を一意に決めることができなくなる。そこで, 以下のようなモデルを想定した。

ここでは, 界面を平面と仮定し, 各要素の発生潜熱が正味の抜熱量とバランスした時点で要素の凝固が終了とした。また, この間要素の温度は固定されている。具体的な計算手順は次のとおりである。ある過冷度に達した時点で 1 番目の要素が凝固を開始するとする。この時点で要素温度を固定し, 各時間ステップごとに要素の熱バランスを計算する。この間隣りあう要素の温度は徐々に変化し, 時間ステップごとの正味の抜熱量は変化していく。そして, 抜熱量の累積が発生潜熱を上回った時点で, その要素は凝固終了したとする。次の要素についても同様の熱バランスを取りながら, 要素の凝固終了まで伝熱計算を繰り返していく。

要素の凝固温度が準安定オーステナイト相の固相線温度¹⁰⁾ (通常の凝固界面温度の下限) に達した時点で, 上記の操作を中止し, 通常の δ フェライト相の凝固温度範囲を与えた温度回復法による凝固計算手続きに移行した。

なお, 過冷却領域における成長速度は要素サイズを凝固時間 (その要素が凝固した時点までの時間ステップの総和) で除した値とし, 温度勾配は各時刻における要素の固定温度と隣の要素温度の差を要素サイズで除した値とした。また, 液相中の過冷却が失われた後の通常凝固の領域における温度勾配は δ フェライト相の固相線温度と隣の要素温度の差を要素サイズで除した値とした。

成長速度の算出法は, 固相線温度の移動速度とし, 過冷却領域の場合と同様にして求めた。なお, 試料表面から 250 μm の位置は通常凝固の領域にあるため, この位置における冷却速度は凝固温度範囲を凝固時間で除した値とした。

2.3 チル-試料間の界面熱伝達係数の推定

2.1 で示したように, 凝固開始以前の界面熱伝達係数は (2) 式で与えられる。凝固開始後のチル-試料間の界面熱伝達係数は, これをパラメーターとした解析を行い, 計算される冷却曲線が実験で得た冷却曲線に一致するように求めた。ここでは, 冷却曲線の極大値温度と極大値温度到達時間の値と, 計算による値の誤差が最小になるように界面熱伝達係数を決定した。

凝固開始以前のチル-試料間の界面熱伝達係数を各冷却速度に対し (2) 式で与え, 凝固開始以後の界面熱伝達係数は一定として, Fig. 2 に示すような曲線として界面熱伝達係数を与えた。また, 凝固開始時の過冷度は, Fig. 3 に示すように前報までの実験結果から冷却速度

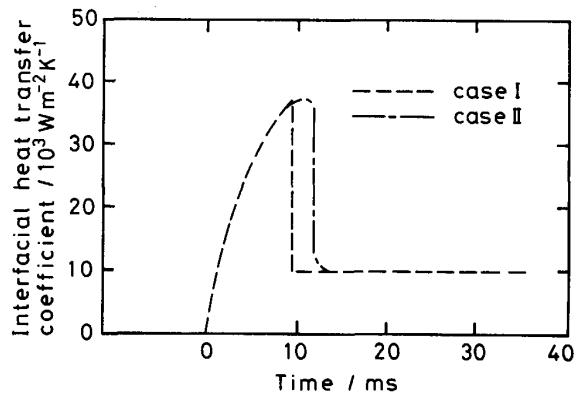


Fig. 2. Heat transfer coefficient vs. time curves. Simplified curve (Case I) and modified one (Case II).

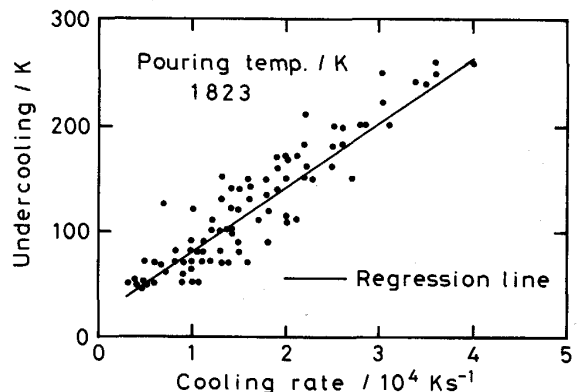


Fig. 3. Undercooling vs. cooling rate. Line shows regression line.

の関数として求め、

$$\Delta T = 0.006 \dot{T} + 20 \dots \dots \dots (3)$$

の関係として与えた。なお、Fig. 2中の破線 (Case I) のように界面熱伝達係数を急激に変化させると、表面温度は実測値のように滑らかに変化しない。しかし、同図中の一点鎖線のように界面熱伝達係数を滑らかに接続した曲線 (Case II) として与えると、Fig. 4に示すように実験の冷却曲線にほぼ等しい結果が得られる。ただ、このような操作によっても求められる界面熱伝達係数の値は変わらないので、以下の計算では単純な界面熱伝達係数曲線 (Fig. 2のCase Iの曲線) を用いた。なお、計算に用いた物性値¹¹⁾をまとめて Table 1に示す。

なお、自由表面からの放熱を無視できる理由は以下のとおりである。試料表面から 250 μm まで凝固が完了するのに要する時間は初期過冷度の増加とともに減少する。過冷度が 50 K 程度と小さい場合のこの時間は 100 ms 程度である。この時間と熱拡散率から求めた熱拡散距離は高々 1 mm であり、試料高さ 5 mm の約 20% となる。したがって、本解析が取り扱う時間では、小滴試料自由表面からの放熱を無視することができ、解析に半無限体の温度分布式の適用が可能と考えられる。

また、鑄型温度を一定とする仮定は、求める熱伝達係数はチル-試料間の熱抵抗とチル内部の熱抵抗の和として考えていることに対応する。銅製チル板内の熱抵抗は

熱拡散距離と熱伝導率から求められている。その値は対象となる時間の長さにも依存するが、遅い凝固の場合にも界面熱伝達係数による熱抵抗の約 15% に留まっている。このため、本解析時間内における熱伝達は主として界面熱伝達律速であり、鑄型の温度上昇は無視できると考えられる。したがって、本解析のように計算時間が短い場合、鑄型温度を一定とした(1)式の適用が可能である。

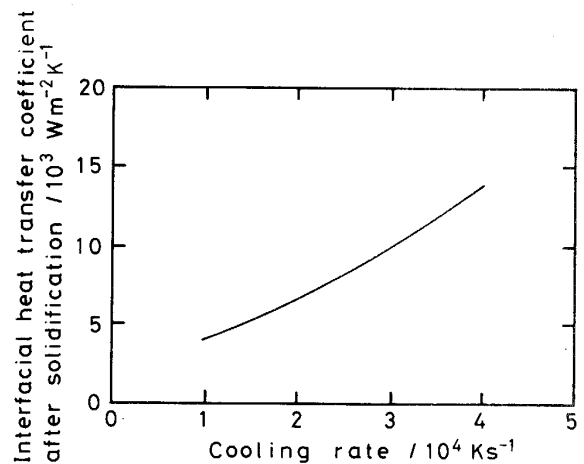


Fig. 5. Heat transfer coefficient vs. cooling rate.

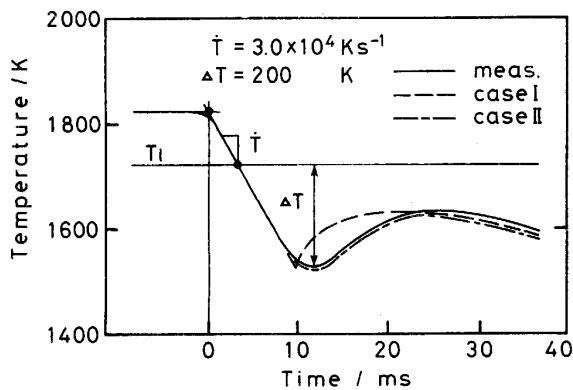


Fig. 4. Experimental cooling curve and calculated cooling curves with different heat transfer coefficient vs. time curves (Case I and Case II in Fig. 2).

Table 1. Thermal properties of 18Cr-8Ni stainless steel.

Liquidus temperature	1724 K
Solidus temperature	1672 K
Latent heat of fusion	270 kJkg ⁻¹
Thermal conductivity	0.0343 kWm ⁻¹
Heat capacity (liquid)	0.712 kJkg ⁻¹ K ⁻¹
(solid)	0.628 kJkg ⁻¹ K ⁻¹
Density	7500 kgm ⁻³

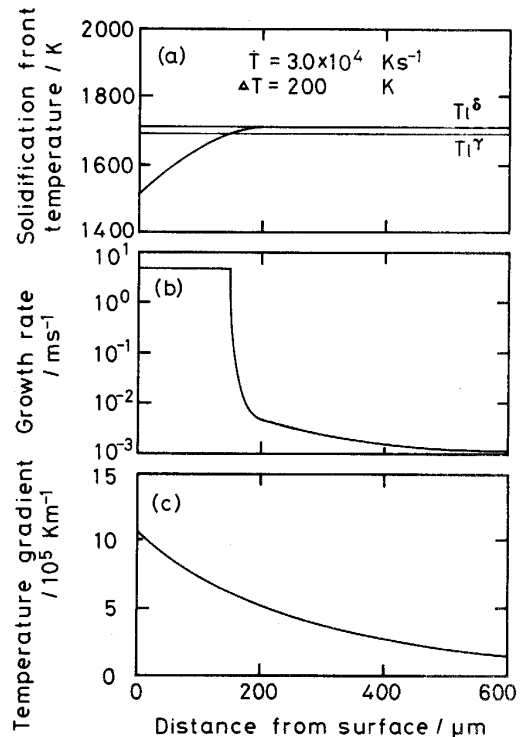


Fig. 6. Distribution of (a) solidification front temperature, (b) growth rate and (c) temperature gradient vs. distance from the surface.

3. 結果および考察

3.1 表面近傍の凝固条件

Fig. 5 に計算により求めた凝固開始以降のチル-試料間の界面熱伝達率と冷却速度の関係を示す。界面熱伝達係数は冷却速度に依存し、4~14 kW/m²Kの範囲で変化している。これらの値は鋼の急速凝固に対し各種の方法で求められている値のオーダーと一致しており¹²⁾¹³⁾、ほぼ妥当な予測を与えている。なお、凝固開始以前の界面熱伝達係数は(2)式のように時間とともに指数的に増加する。このため、最大過冷度に到達した時点での値はFig. 5 に示された値の2~3倍となっている。

Fig. 6 に結果の一例として、鑄込み温度 1823 K、冷却速度 3×10^4 K/s、最大過冷度 200 K の場合についての計算結果を示す。Fig. 6 (a), (b), (c)の各図はそれぞれ要素の凝固界面温度(その要素が凝固開始した時点の温度)、成長速度および凝固界面前方での温度勾配を、試料表面からの距離の関数として示している。なお、成長速度は要素サイズを要素の凝固に要した時間で除した値である。

まず界面温度についてみると、界面温度は表面での最大過冷度の温度から試料内部に向かって上昇していく。そして、温度がオーステナイト相の固相線温度に達した後は、 δ フェライト相の液相線温度が界面温度となる。したがって、表面から約 160 μm までの領域では、オーステナイト相の固相線温度を下回る状態で界面が移動していることになる。Fig. 6 (b)に見られるように、この間の成長速度はほぼ一定の値を保ち、約 5 m/s となっている。しかし、通常の凝固に移行した時点で成長速度は急速に減少する。後述のように、大きな成長速度を示す領域の長さは、初期凝固組織の長さにはほぼ対応している。

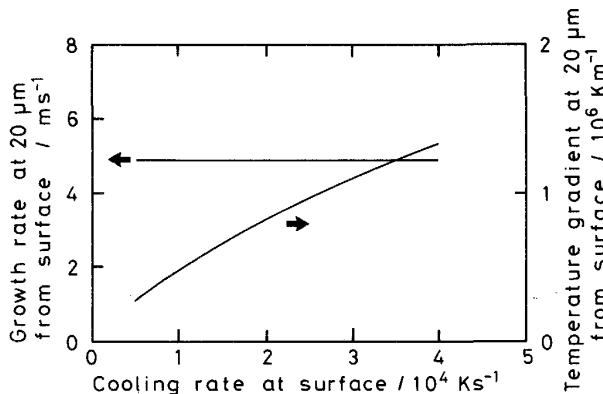


Fig. 7. Temperature gradient and growth rate at 20 μm from the surface vs. cooling rate.

成長速度に急激な変化が見られるのに対し、Fig. 6 (c)の温度勾配は表面から内部に向かい滑らかに減少している。しかし、その値は大きく、セル-デンドライトの凝固形態変化が起こる 200 μm の位置でも 10^5 K/m のオーダーとなっている。このような傾向は各冷却速度の結果でも見られ、表面近傍に内部の凝固条件と大きく異なる領域が存在することを示している。

Fig. 7 は表面から 20 μm の位置での温度勾配、成長速度と冷却速度の関係を示す。冷却速度の増加につれ温度勾配は増加しているのに対し、成長速度はさほど変わらない。これは、各要素の凝固界面温度を固定する操作により、固相側の温度勾配が大きくなるためである。その結果、潜熱発生量は熱流速に比べて小さくなり、凝固の進行は主として温度勾配により規制されることになる。また、この温度勾配自身は凝固開始以前の温度分布、すなわち、初期の過冷度に大きく依存する。

前述のように、表面近傍では凝固界面温度がオーステナイト相の固相線温度を下回る過冷領域が維持され、この間成長速度は極めて大きな値を示す。この領域長さを冷却速度に対して整理し、Fig. 8 に示す。図中の●および▲の記号はそれぞれ、鑄込み温度 1823 K、1743 K で行った実験試料の初期凝固組織長さを示すが、大きな成長速度の領域長さとほぼ一致していることが分かる。なお、界面温度を液相線まで回復させる方法では、界面前方液相に過冷が存在する領域を求めることができる。この領域の長さも初期凝固組織長さと同じオーダーの値となる。

現実の凝固過程では、固相の成長条件を満足するように界面温度が決まる。したがって、正確に現象を記述す

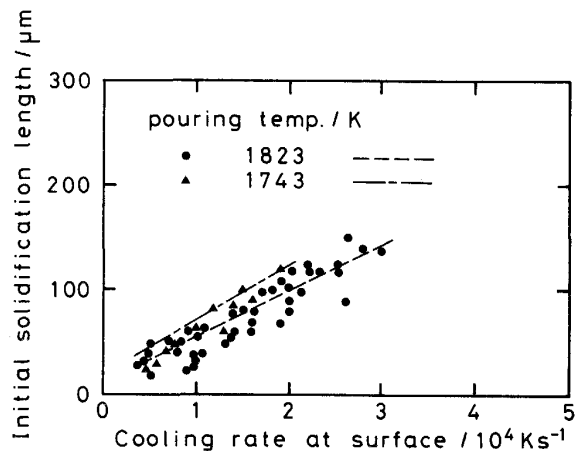


Fig. 8. Initial solidification length vs. cooling rate. Symbols show the experimental results and the curve shows the calculated one which is defined as the length of the region with very large growth rate.

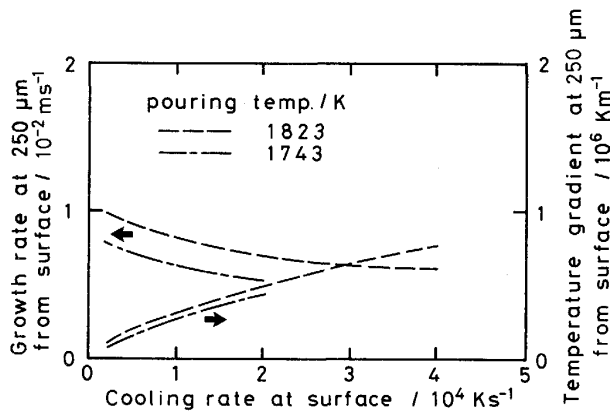


Fig. 9. Growth rate and temperature gradient at 250 μm from the surface vs. cooling rate.

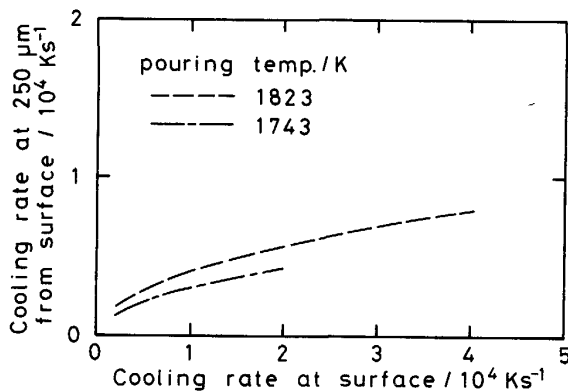


Fig. 10. Cooling rate at 250 μm from the surface vs. cooling rate at the surface.

るには、その機構を考慮しなければいけない。しかし、実測に近い冷却曲線が得られることや、表面近傍で大きな温度勾配と成長速度を持つ領域が予測され、その長さが初期凝固組織長さと一致することから、本解析モデルの有効性がうかがわれる。また、このような表面近傍での特異な凝固条件が、実験で得られたような初期凝固組織形成を特徴づけていることが推測できる。

3.2 2次デンドライトアーム間隔と冷却速度

表面近傍での特異な凝固条件を除くと、内部での凝固条件は通常の铸件における凝固条件に近くなる¹⁴⁾。Fig. 9は、表面から250 μm の位置における成長速度と界面前方の温度勾配を冷却速度に対してプロットしたものである。試料内部においても、温度勾配は大きく、 10^5 K/mのオーダーを保持しているが、凝固速度は 1×10^{-3} m/sのオーダーにまで低下している。なお、冷却速度の増加につれ、成長速度が減少する理由は次のとおりである。試料表面での冷却速度が増加すると、過冷度が増大し、凝固開始以前の液相中の温度勾配も大きくなる。

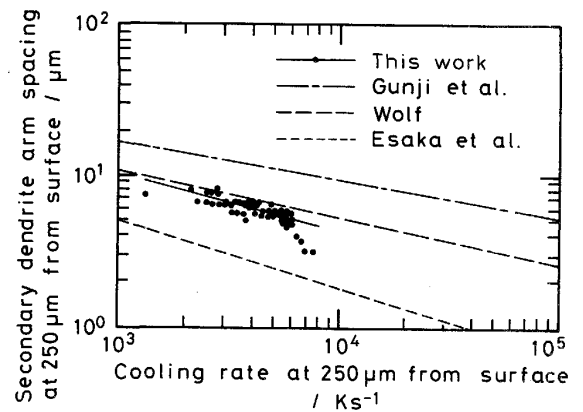


Fig. 11. Secondary dendrite arm spacing vs. cooling rate at 250 μm from the surface. Symbols show experimental results and lines are by GUNJI *et al.*¹⁵⁾, WOLF¹⁶⁾ and ESAKA *et al.*¹⁷⁾.

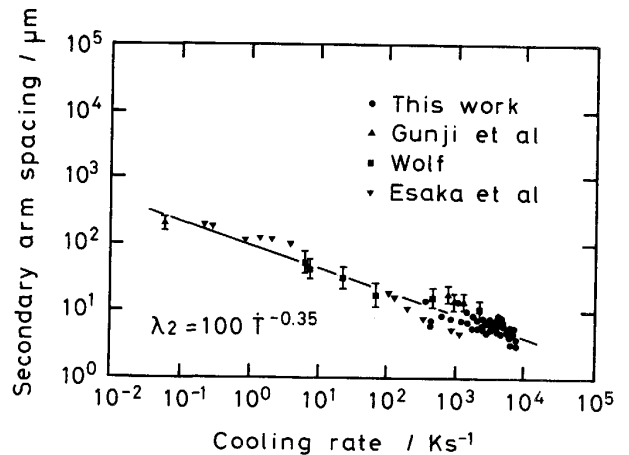


Fig. 12. Secondary dendrite arm spacing vs. cooling rate.

この結果、試料内部における温度勾配も大きくなり、成長速度が減少することになる。Fig. 10は鑄込み温度1823 K、1743 Kの場合について、表面から250 μm の位置における冷却速度を試料表面の冷却速度に対して整理したものである。250 μm の位置での冷却速度は、表面冷却速度のほぼ1/2乗に比例して増加し、代表的な実験範囲では数千 K/sのオーダーである。

各実験試料で測定した表面から250 μm の位置における2次デンドライトアーム間隔を測定し、これとFig. 10に示した冷却速度との関係として整理した結果をFig. 11に示す。図中の破線、一点鎖線、二点鎖線はそれぞれ郡司ら¹⁵⁾、Wolf¹⁶⁾、江阪ら¹⁷⁾により報告された2次デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係、あるいは、その外挿線を示している。本実験の結果は、これら報告値とほぼ一致し、本解析による凝固条件の評価が妥当であることを示している。なお、2次デンドライト

アーム間隔と冷却速度の関係を最小 2 乗法により求めると、次式が得られる。

$$\lambda_2 = 190 \dot{T}^{-0.40} \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 λ_2 は 2 次アーム間隔 [μm], \dot{T} は冷却速度 [K/s] である。

なお、これまでに報告されている 2 次アーム間隔と冷却速度の関係を本実験の結果とともに整理し、冷却速度依存性を求めた図を Fig. 12 に示す。

4. 結 言

18Cr-8Ni ステンレス鋼の急速凝固時に測定した試料表面の冷却曲線を基に、単純なモデルによる凝固解析を行い、試料の凝固条件を推定した結果、次の結論を得た。

(1) 急速凝固時のチル-試料間の熱伝達係数は試料表面の冷却速度とともに増加し、冷却速度 $1 \sim 4 \times 10^4$ K/s の範囲で、 $0.4 \sim 1.4 \text{ kW/m}^2\text{K}$ となった。この値は従来報告されている値のオーダーと一致している。

(2) 表面近傍では温度勾配が 10^5 K/m のオーダーで、成長速度が数 m/s の領域が存在した。その領域の長さは実験で得た初期凝固組織の長さとはほぼ一致し、初期凝固組織が通常と大きく異なる凝固条件の下で形成されることが示された。

(3) 試料内部の 2 次デンドライトアーム間隔はその位置における冷却速度のほぼ $1/3$ 乗に比例して減少し、その関係は WOLF により報告されたものとはほぼ一致した。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金（試験研究

(B-2) 課題番号 02555140) および (財) 池谷研究助成金の補助の下で行われたものであり、ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 東京大学工学部総合試験所年報, **50** (1991), p. 181
- 2) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1672
- 3) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 580
- 4) R. TRIVEDI and W. KURZ: Acta Metall., **34** (1986), p. 1663
- 5) J. LIPTON, W. KURZ and R. TRIVEDI: Acta Metall., **35** (1987), p. 957
- 6) H. S. CARSAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids, 2nd ed. (1956), p. 62 [Oxford Univ. press]
- 7) P. THEVOZ, J. L. DESBIOLLES and M. RAPPAZ: Metall. Trans. A, **20** (1989), p. 311
- 8) D. M. STEFANESCU, G. UPADHYA and D. BANDYOPADHYAY: Metall. Trans. A, **21** (1990), p. 997
- 9) T. W. CLYNE: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 369
- 10) Metals Handbook 8th ed., ASM (1973), p. 424 [Metal park, Ohio]
- 11) B. LALLY, L. BIEGLER and H. HENEIN: Metall. Trans. B, **21** (1990), p. 761
- 12) 鈴木俊夫, 宮田保教, 佐久田博司, 太田睦彦: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 289
- 13) 宮沢憲一: 急速凝固プロセスの基礎と応用 (鉄鋼基礎共同研究会鉄鋼の急速凝固部会編) (1989), p. 362
- 14) M. WOLF, T. W. CLYNE and W. KURZ: Arch. Eisenhüttenwes., **52** (1982), p. 91
- 15) 郡司好喜, 安元邦夫, 富田俊朗: 急速凝固プロセスの基礎と応用 (鉄鋼基礎共同研究会鉄鋼の急速凝固部会編) (1989), p. 59
- 16) M. WOLF: Ironmaking Steelmaking, **13** (1986), p. 258
- 17) 江阪久雄, 溝口庄三, 梶岡博幸, 千田裕美: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 268