

非鉄金属、合金の初期凝固層の自由変形

董 樹新*・新山 英輔*²・安斎 浩一*²・松本 昇*³

Free Deformation of the Initial Solid Layer of Some Non-ferrous Alloys

Dong SHUXIN, Eisuke NIYAMA, Koichi ANZAI and Noboru MATSUMOTO

Synopsis : In order to elucidate the effect of deformation of initial solidified layer on surface defects of continuously cast slabs, the deformation behavior of freely solidifying disc was observed with several non-ferrous metals and their alloys by the droplet method. The following results were obtained :

(1) After solidification and cooling to room temperature, the shape of the shell bottom of all the metals and alloys tested became parabolic.

(2) Deformation of pure metals was positive, i.e. convex toward chill and was attributed to thermal contraction after solidification. A model for the prediction of deformation of pure metals was proposed and a fair agreement with experimental results was obtained.

(3) Direction of deformation of alloys was either positive or negative, sometimes very large near eutectic, depending on the composition. This is because many alloys solidify to form supersaturated solid solution, from which a second phase precipitates causing expansion or contraction, depending on the difference of molar specific volumes of the two phases.

Key words : continuous casting ; surface defects ; initial solidified layer ; deformation ; thermal stress ; droplet method ; non-ferrous metal.

1. 緒言

連続鋳造鋳片の各種表面欠陥は無手入れ圧延化の妨げとなるなどの弊害があり、その発生原因の解明が望まれている。鋼の連続鋳造における鋳片の割れ、オシレーションマークなどの形成原因及びその低減について多くの研究が行なわれてきた^{1~5)}。Singhらは炭素鋼の連続鋳造では中炭素鋼より低炭素鋼で縦割れが著しいことを報告した¹⁾。杉谷らは連続鋳造鋳型内の不均一凝固殻に及ぼす合金組成、鋳型抜熱の影響を調べた^{2,3)}。それによると、メニスカス近傍の初期凝固殻の先端部において、溶鋼側とモールド側とに冷却速度差があり、熱収縮量及び δ - γ 変態時の収縮量に差が生じる。それによって初期凝固殻の先端部が反り返り、不均一な凝固殻が生じ、鋳片表面のしわ、割れなどの欠陥の原因になるとしている。これに対してTakeuchiらはメニスカス付近のフラックスチャンネル内の圧力変化によってシェル先端に変形が起こるとしている⁴⁾。また、Mahapatraらはネガティブストリップ時にモールド近傍のスラグリムの物理的作用によって初期凝固殻が変形し、不均一凝固になると推定している⁵⁾。いずれにしてもこれらの研究結果から初期凝固殻の変形挙動が鋳片の表面しわ、割れなどの形成と

大きく関わっていることが推定されるが、初期凝固殻の変形挙動の直接観察が困難であるため、十分な究明が行なわれていない。

そこで、本研究では条件を単純にするために液滴落下法を提案し、実験の容易な非鉄金属及びそれらの単純二元系合金を用いて初期凝固層の変形挙動を調べ、変形機構及び影響因子の解明を図ることにした。

2. 実験方法

2・1 溶解鋳造

本実験に用いた鋳造装置をFig. 1に示す。自由に上下できる直径70mm、厚さ20mmの水冷銅チル板及びレビテーション溶解用高周波コイル、石英管からなる。銅チル板の表面は#1500エメリペーパーで仕上げる。アルミ合金のような高温で酸化しやすい材料の酸化を防止するため石英管に0.5Nl/minの流量でArガスを流しながら溶解する(一部の低融点合金はるつぼを用いて溶解した)。チル板の半径方向に穴を開けてT型熱電対をチル板の中心に設置し、チル板の温度をチェックする。

予め用意した母合金(直径約10mm、長さ約12mm)を高

平成4年11月9日受付 平成5年5月14日受理 (Received on Nov. 9, 1992; Accepted on May 14, 1993)

* 東北大大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

* 2 東北大大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

* 3 東北大大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University)

そこで、凝固殻の変形は、主にすでに凝固した部分の熱収縮によるものとみなし、線形熱弾性論を用いて観察結果の説明を試みた。

(1) 円盤状初期凝固殻の変形モデル

本実験の純金属鉄片の凝固、変形過程をFig. 3に示す。金属液滴をチル板上に凝固させると、平面状の固液界面が底面から上に移動し、一方向的に凝固が進行する。最後に鉄片全体が凝固して室温まで冷却する。この過程において鉄片の変形は近似的に完全塑性変形と完全弹性変形の二つの段階からなると考える。

すなわち、凝固初期の段階にできる凝固殻は非常に薄く、また融点温度直下の降伏点は低いので、凝固殻がある程度の厚さに達するまで、鉄片の重みで厚さ方向の変位は生じない。そのため、初期に凝固殻は無変位、無応力でかつ厚さ方向にのみ温度勾配が存在する状態となる(Fig. 3(b))。

さらに凝固が進行すると凝固殻内の温度勾配の減少につれて熱収縮によって、凝固殻は完全弾性変形を開始し、厚さ方向の変位が生じる。変形開始後、凝固する固相内の温度分布はすでに凝固した部分の温度分布の連続線上にあり、しかも、直線的と仮定すれば、無応力状態を保ちながら、すでに凝固した部分と一緒に変形し、弾性変形は鉄片全体が室温になるまで続く(Fig. 3(c))。したがって、室温まで冷却したときの鉄片の変形量は変形開始時の凝固殻内の

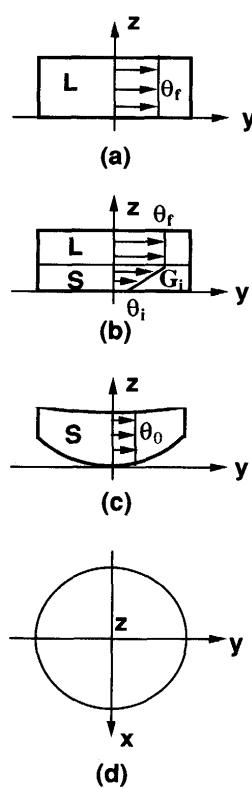


Fig. 3. Illustration of deformation of solidified shell
a) melt b) just before deformation c) after cooled to room temperature d) top view of solidified shell.

温度勾配が0まで減少することによって生じた変形量である。このように考えると、凝固殻の底面変位は次の計算で求めることができる。

Fig. 4に示すような周囲が完全に自由である円盤状弾性平板を考える。初めに無変位、無応力状態で軸方向に $\theta = \theta_b + Gz$ という線形温度分布があるとし、そのあと円盤全体が均一な温度分布(温度勾配 $G = 0$)まで温度低下したときに発生する円盤底面($z = 0$)の z 方向変位を求める。

平板の周りは自由であり、且つ、 z 方向の温度分布は線形であるため、平板内の応力はすべて0である⁷⁾。そして、全歪みは温度変化による自由歪み項と応力による歪み項の和であり、応力はすべて0であるので、歪みは温度変化による自由歪みのみとなる。すなわち

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \alpha(\theta_b + Gz) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 α は凝固殻の線熱膨張係数である。体積力を無視すれば、式(2),(3)の歪みは適合式を満たす。歪み-変位関係式により板の z 方向の変位は次のようになる。

$$W(x, y, z) = \frac{1}{2} \alpha G(x^2 + y^2) - \alpha(\theta_b z + \frac{1}{2} G z^2) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $x^2 + y^2 = r^2$ とし、 $z = 0$ とすれば、円柱座標系における平板底面($z = 0$)の z 方向変位は

$$W(r) = \frac{1}{2} \alpha G r^2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

になる。式(5)は回転放物面の式であり、実験結果の式(1)

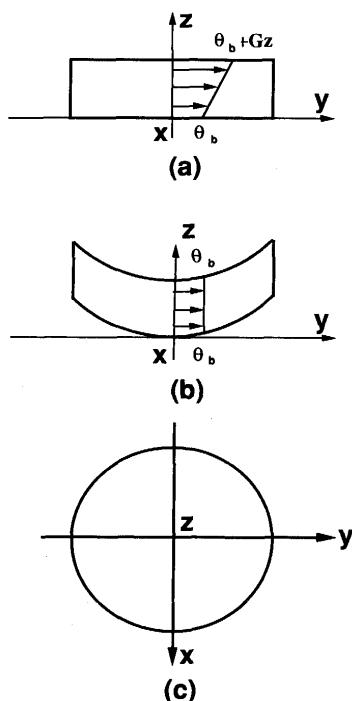


Fig. 4. Schematic view of deformation due to thermal contraction.
a) initial state b) final state c) top view of the plate

と一致している。すなわち、式(1)の係数dは

$$d = \frac{1}{2} \alpha G \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (6)$$

である。

(2) 鋳片-チル板間の伝熱

式(6)の右辺のGという初期温度勾配が未知であるので、次に鋳片-チル板間の伝熱について考察する。まず、次の仮定を設ける。

a) 凝固殻内の温度分布は線形である。

b) チル板の温度は常に一定値 θ_0 とし、液体金属の温度は過熱を無視して常に純金属の融点(θ_f)とする。

c) 液滴の上面及び側面と空気との間は断熱であり、鋳片とチル板の間の熱伝達はニュートン型で、熱伝達率(h)は一定である。Fig. 3でわかるように本モデルで計算する変形量は変形開始時凝固殻内に存在した温度勾配(G_i)が最終的にゼロになることによって生じた変形量なので、それを支配する变数としては変形開始時の凝固殻の温度勾配だけである。したがって、変形開始した後、凝固殻とチル板の間の熱伝達係数(h)が変わっても変形開始時の凝固殻内の温度勾配に影響しない。変形開始後、凝固殻の底面中心はほかのところより熱伝達係数(h)が大きいから、中心近くの厚さ方向の凝固速度は速くなるはずである。それは凝固殻の变形に対して多少影響があるかも知れないが、ここでは無視する。

仮定(a)～(c)に基づいて鋳片の凝固過程について次の式が得られる。

熱流束：

$$(\dot{Q}) = \rho H_f \frac{dS}{dt} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (7)$$

$$= \lambda \frac{\theta_f - \theta_i}{S} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (8)$$

$$= h(\theta_f - \theta_i) \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (9)$$

式(7)～(9)から θ_i を消去して

$$\frac{\theta_f - \theta_0}{\rho H_f} = \left(\frac{S}{\lambda} + \frac{1}{h} \right) \frac{ds}{dt} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (10)$$

になり、これを積分して、初期条件t=0, S=0を用いると、凝固殻の厚さ(S)は

$$S = \sqrt{\frac{2\lambda(\theta_f - \theta_0)}{\rho H_f} t + \left(\frac{\lambda}{h} \right)^2} - \left(\frac{\lambda}{h} \right) \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (11)$$

このとき、温度勾配：

$$G = \frac{(\theta_f - \theta_0)}{\sqrt{\frac{2\lambda(\theta_f - \theta_0)}{\rho H_f} t + \left(\frac{\lambda}{h} \right)^2}} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (12)$$

を得る。

実験中に観察したところ、鋳込むとほぼ同時に变形が開始するので、变形開始時凝固殻内の温度勾配は式(12)の初期値に近いものとみなすことにする。

$$G_i \approx \lim_{t \rightarrow 0} G = \frac{h(\theta_f - \theta_0)}{\lambda} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (13)$$

これを式(6)に代入すると室温まで冷却した鋳片の変形量はおよそ

$$d = \frac{\alpha h(\theta_f - \theta_0)}{2\lambda} \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots (14)$$

と推定される。

(3) 变形モデルの計算結果と実験との比較

式(14)によるとチル板の温度(θ_0)を变形させたとき鋳片の変形量(d)は($\theta_f - \theta_0$)と正比例関係にあるはずなので、それを純Biについてチル板予熱温度 θ_0 を種々変えた実験で調べた。結果をFig. 5に示す。dと($\theta_f - \theta_0$)はほぼ正比例関係にあり、その点で式(14)とよく合致することがわかった。

次に7種類の純金属の物性値(Table 2)⁸⁾を式(14)に代入し、それぞれの変形量の計算値(d_c)を求めて測定した変形量(d_e)との比較を試みた。ここで、用いた凝固殻とチル板間の熱伝達係数(h)については本実験と同じ条件下で得られたデータが見つからないので、文献9)のAl鋳片と鋳鉄モールド間の熱伝達係数-時間曲線の最大値を各金属の共通値として使った。Fig. 6に比較した結果を示す。縦軸は測定した各純金属の変形量(d_e)で、横軸は式(14)で計算したそ

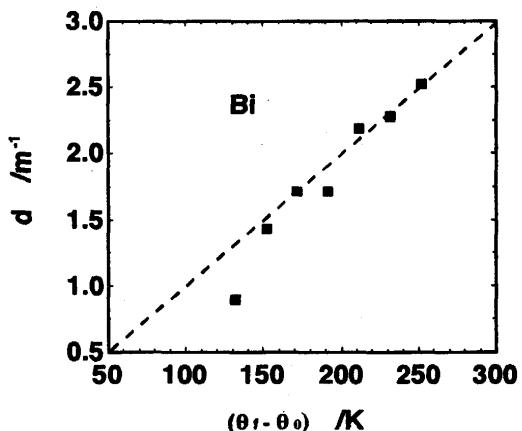


Fig. 5. Relation between deformation of solidified shell of Bi and mold temperature, θ_0 .

Table 2. Properties of materials used for calculation of deformation.

metals properties	Al	Sn	Sb	Cd	Zn	Pb	Bi
melting point (°C)	660	232	631	321	420	328	272
heat conductivity (wm⁻¹K⁻¹)	247	60	26	97	113	33	11
heat transfer coeff. (wm⁻²K⁻¹) × 10⁻⁴						1.78	
thermal expansion rate × 10⁶(K⁻¹)	27.4	23.5	9.5	31.3	39.7	29.3	13.2

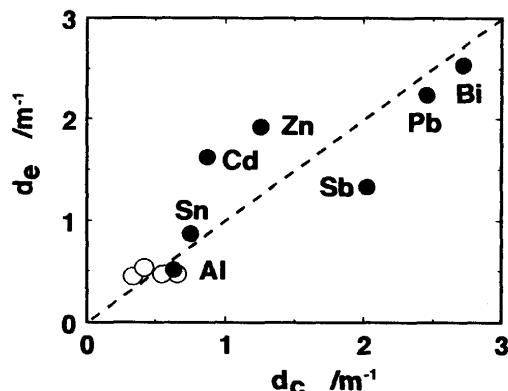


Fig. 6. Comparison of measured (d_e) and calculated (d_c) deformation.
○points are Bi-Cd alloys

れぞれの変形量(d_c)である。Fig. 6によれば本モデルで計算した変形量は実験値とかなりよく一致することがわかる。

3・3 合金の変形

3・3・1 実験結果

(1) Pb-Sn合金の変形

Sn含有量が0 wt%, 20wt%, 40wt%, 60wt%, 80wt%, 100wt%である6つの組成について変形に及ぼす組成の影響を調査した。その結果はFig. 7(a)に示すように変形はいずれも正変形であり、特に純金属及び共晶組成(Pb-60wt%Sn)

における変形が大きいことが見られた。なお参考として状態図の形を破線で示してある。

(2) Al-Si合金の変形

Siの含有量が0 wt%から30wt%まで9つの組成において実験を行なった。Siの含有量が0 wt%から共晶組成まで合金の変形は正変形であり、6 wt%で最大値となり、共晶組成で0に近づく。Siの含有量が13wt%から30wt%の間は負変形になり、約20wt%最小値(絶対値は最大値)が現れる。その後、Siの増加と共に変形量は再び正の方向へ向かう(Fig. 7(b))。

(3) Sn-Bi合金の変形

(1)及び(2)において調べた合金は同じ単純二元系共晶合金であるにもかかわらず、変形挙動に著しい相異がある。すなわち、Pb-Sn合金系ではいずれも正変形であり、一方、Al-Si合金系では非常に大きな負変形が現れている。

そこで、Al-Si合金系の特徴としてSiが凝固の際膨張する特性を持つことに着目して、Siと同様に凝固膨張する元素Biを含むSn-Bi系合金についても変形を調べた。Fig. 7(c)に示すようにこの合金系でもAl-Si系と似たような傾向にあることが観察された。

(4) Cd-Bi合金の変形

ところが、さらにSn-Bi系と同じく凝固時に膨張する元素Biを含むCd-Bi合金系について調べたところFig. 7(d)のよ

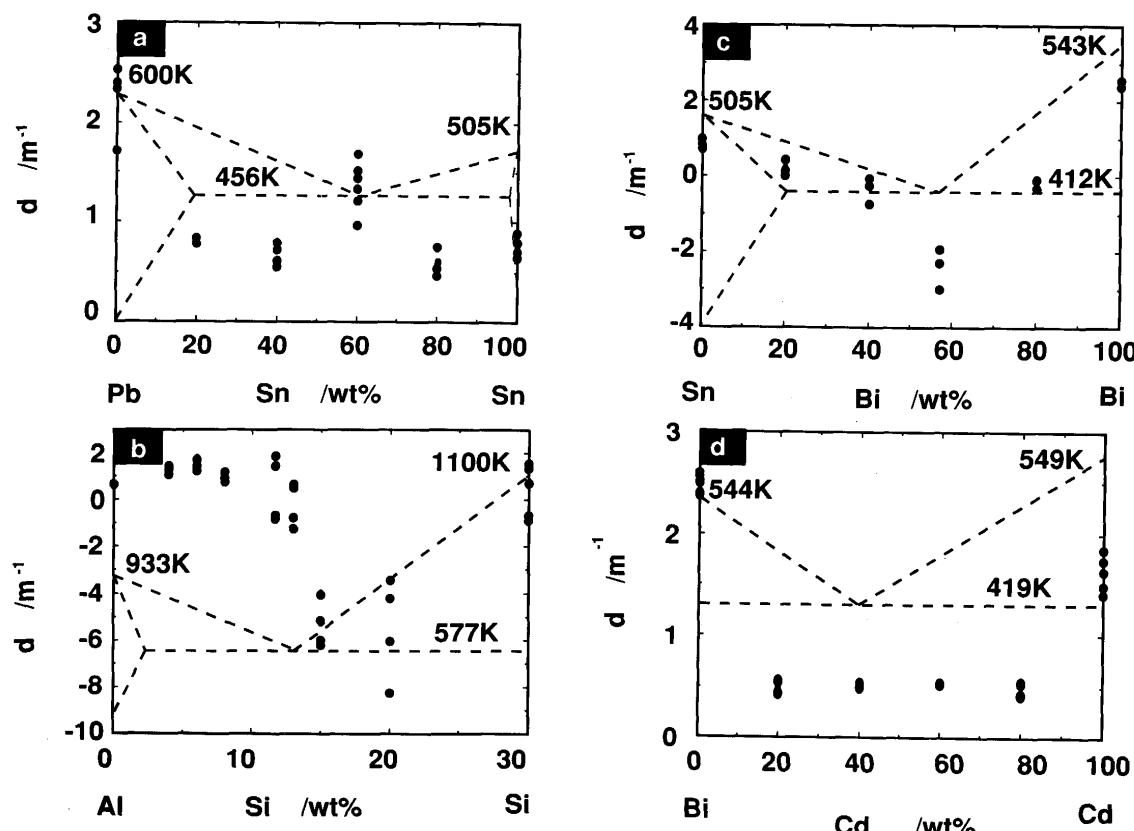


Fig. 7. Relation between deformation and concentration of alloys
a) Pb-Sn alloys, b) Al-Si alloys, c) Bi-Sn alloys, d) Bi-Cd alloys.

うに共晶組成においても正変形であり、負変形が現れなかった。

3・3・2 合金の変形の検討

(1) EPMA分析の結果

合金の場合、凝固過程が一層複雑になるのでいろいろな因子が変形に影響する可能性がある。まず、円盤状鉄片の軸方向の偏析について検査し、例えばFig. 8, Fig. 9に示すように巨視的な偏析がないことがわかった。

(2) 合金の変形機構

まず、純金属のモデルを拡張して考えてみる。3・2・2において純金属の変形を検討するとき溶融状態の金属は変形に関係せず、変形はすでに凝固した凝固層内の温度勾配のみに依存すると仮定した。合金では一般に溶融金属及び凝固層の間に固-液共存域が存在するが、それは共晶温度以下にならないとほとんど強度をもたないので、初期凝固殻の変形には影響ないと考えてもよい。すなわち、合金の変形は共晶温度以下の凝固殻内の温度勾配だけに支配されることになる。したがって、純金属の変形量を与える式(14)で純金属の融点温度(θ_f)のかわりに合金の共晶温度(θ_e)を用いて合金の変形量を表すことができる。そうすると、合

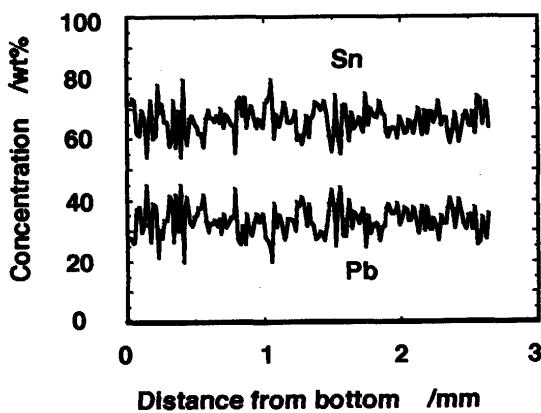


Fig. 8. Profile of Sn and Pb concentration through thickness direction of solidified shell of Pb-60Sn.

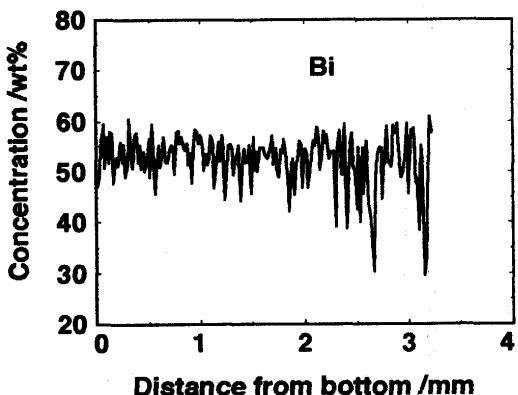


Fig. 9. Profile of Bi concentration through thickness direction of solidified shell of Sn-57Bi.

金の変形量は一般に純金属より小さいことが予想される。Cd-Bi系では確かにこのような傾向になっている。

ところが、Pb-Snの共晶組成では大きな正変形が現れ、Al-Si, Sn-Biの共晶組成では大きな負変形が現れる。この違いの原因も凝固前ではなく、凝固後にあると見るのが妥当であろう。

これらの合金の状態図¹⁰⁾を比較すると、Pb-Sn, Al-Si, Sn-Bi系ではいずれも固溶体が生成し、共晶温度で固溶度が最大となり、さらに温度が降下すると固溶度が小さくなる。一方、Cb-Bi系では固溶度がほとんどない。

したがって、Pb-Sn, Al-Si, Sn-Bi合金系ではいずれも固溶体が生成するので熱収縮のほかに冷却に伴う固溶体（たとえば α 相）からの析出（たとえば β 相）があり、 α と β の結晶構造の違いによって比体積に大きな差があれば顕著な体積変化が生じる可能性がある。したがって、凝固殻の変形は合金の熱膨張のみならず、析出による線膨張係数にも依存することが考えられる。すなわち、合金のみかけの総線膨張係数は

$$\alpha = \alpha_T + \alpha_P \dots \quad (15)$$

となることが予想される。ここで、 α_T は合金の線熱膨張係数で、 α_P は固溶体 α からの β の析出による線膨張係数である。負変形が起こるのは $\alpha_P < 0$ で、かつ $|\alpha_P| > |\alpha_T|$ のときである。つまり、固溶体からの元素の析出による合金の線膨張量が熱収縮による合金の線収縮量より大きいときである。たとえば、Sn中のBi, Al中のSiはいずれも母相より大きなモル比体積を持つ相であり、固相中に析出するときに大きな膨張が予想される。一方、SnはPbより小さなモル比体積を持つので析出するとき収縮が生じ、大きな正変形が予想される。

固溶体からの析出の状況を確かめるためにSn-Bi及びAl-Si合金の凝固組織を観察してみた。Sn-BiではFig. 10に示すように共晶組成の場合に単純な共晶組織のみならず、樹枝状結晶も見られ、その内部は微細な α 相と β 相の混合組織になっており、おそらく、過冷によって生じた α 初晶中にBiが析出したものと思われる。共晶 α 固溶体中でもBiの析出が起こっているのであろうが、識別はできなかった。一方、非共晶組成の初晶 α 中の析出現象は顕微鏡では検出できなかった。一般に共晶点付近で過冷が起これば、初晶は著しく過飽和になり、凝固後に多量の β 相の析出が起こる可能性がある（Fig. 11）。Sn-Bi系の共晶点付近で大きな負変形、Pb-Sn系の共晶点付近で大きな正変形が現れた現象はこのようにして理解できる。またAl-Siでは共晶から過共晶にかけて負変形が大きいが、このことはこの合金が過共晶で過冷して α -Al初晶を出しやすいという事実に対応する¹¹⁾。

合金の変形挙動に対する析出に基づく以上の説明はまだ定性的であり、また、弾性熱応力モデルも第一近似にすぎず、これらを一層定量的に解析することは今後の課題であ

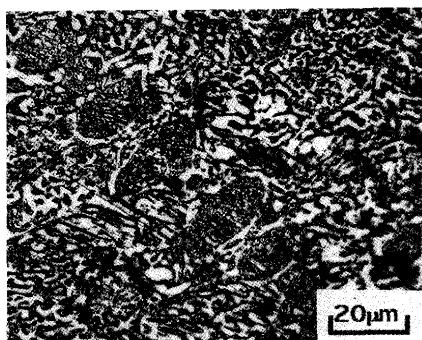


Fig. 10. Metallographic structure of Sn57 (wt%) Bi (eutectic).

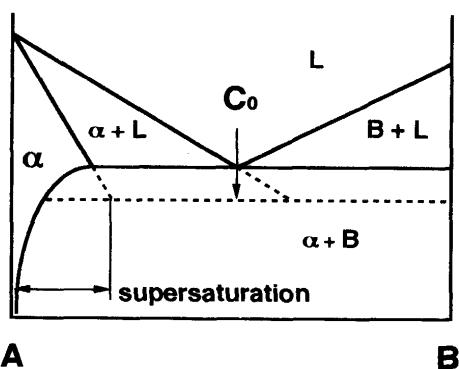


Fig. 11. Schematic illustration of supersaturation at eutectic.

る。また、鋼についての実験や連続鋳造問題への応用も今後の課題である。

4. 結論

本研究では液滴落下法を提案し、7種類の純金属及びそれらの二元系共晶合金について初期凝固層の変形挙動を調べて次の結果を得た。

(1) 液滴落下法は初期凝固層の変形挙動を調べるのに有效である。

(2) 液滴の底面は変形して回転放物面となる。変形には正変形(凸)と負変形(凹)がある。

(3) 純金属の場合は凝固する際に収縮するか膨張するかによらずいずれも正変形である。

(4) 初期凝固層の変形は主として固相中の温度勾配の変化によって起こり、これを支配する因子は凝固温度とチル板温度との差、固相の線膨張係数、熱伝導度、及び凝固層-チル板間の熱伝達率である。

(5) 一部の合金では共晶点付近で大きな正又は負変形が

現れる。この原因は凝固する際に生成した固溶体が温度低下につれて過飽和になり、結晶構造ならびにモル比体積の大きく異なる相が析出するためであると考えられる。

最後に、実験の遂行にあたりご助言、ご協力をいただいた東北大学工学部舟窪辰也助手、木須三男、須田恭三技官に感謝します。また化学分析にご協力いただいた日立工機(株)勝田研究所第一部福島正武博士に感謝します。本研究は文部省科学研究費補助金02452237によるものである。

記号

G: 凝固殻内の温度勾配 ($K \cdot m^{-1}$)

G_1 : 変形開始時の凝固殻内の温度勾配 ($K \cdot m^{-1}$)

H_f : 金属の凝固潜熱 ($J \cdot kg^{-1}$)

h : 凝固殻-チル板間の熱伝達係数 ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

Q : 凝固殻-チル板界面の熱流束 ($W \cdot m^{-2}$)

r : 凝固殻(円板)の底面上、中心から半径方向の座標(m)

S: 凝固殻の厚さ (m)

t: 時間 (s)

W: 凝固殻のz方向変位 (m)

x,y,z,: 凝固殻(円板)の底面中心を原点にする直交座標(m)

(Fig. 3, 4に示す)

α : 凝固殻の線熱膨張係数 (K^{-1})

ε : 歪み (-)

θ_0 : モールド温度 (K)

θ_b : 平板の底面温度 (K)

θ_f : 金属の融点温度 (K)

θ_i : 凝固殻-チル板の境界面における凝固殻の表面温度 (K)

λ : 凝固殻の熱伝導度 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

ρ : 凝固殻の密度 ($kg \cdot m^{-3}$)

文献

- 1) S.N.Singh and K.E.Blažek : J. Met., **26** (1974), p.17
- 2) 杉谷泰夫, 中村正宣: 鉄と鋼, **65** (1979), p.1702
- 3) 杉谷泰夫, 中村正宣, 渡辺忠男: 鉄と鋼, **67** (1981), p.1508
- 4) E.Takeuchi and J.K.Brimacombe : Metall.Trans.B, **15** (1984), p.493
- 5) R.B.Mahapatra, J.K.Brimacombe and I.V.Samarasekera : Metall. Trans.B, **22** (1991), p.875
- 6) 大島洋介, 新山英輔: 鋳物, **63** (1991), p.953
- 7) B.A.Boley and J.H.Weiner : Theory of Thermal Stress, (1960), p.95, p.243, p.379 [John Wiley, Inc.]
- 8) The Materials Information Society : Metals Handbook, 10th, Vol. 2, Properties and Selection, Nonferrous, Alloys and Special-purpose Metals, (1990)
- 9) 梶山正孝, 梅田高照, 竹内宏昌, 加藤 寛: 鋳物, **47** (1975), p.178
- 10) The Materials Information Society : Binary Alloy Phase Diagram, second edition, Vol. 1, (1990), p. 201, p. 212, p. 723, p.796
- 11) H. A. H. Steen and Hellawell : Acta Metall., **20** (1972), p.363