

半凝固金属の凝固初期における伝熱特性と凝固組織

白井 善久*・森谷 尚玄*²・吉田 千里*²

Heat Transfer and Solidification Structure on the Initial Solidification of Semi-solid Metals

Yoshihisa SHIRAI, Takaharu MORIYA and Chisato YOSHIDA

Synopsis : In order to clarify the solidification behavior of semi-solid metals during the initial stage of solidification, a chill block dipping test and numerical analysis have been carried out. The heat transfer between metals and mold and the micro structure near the surface are studied for semi-solid metals of Sn-Pb alloy, Al-Cu alloy, 0.4%C steel and stainless steel. The results obtained in this work are as follows ;

- 1) Thermal resistance between the chill block and the solidified shell of semi-solid metals are the same as that for molten metals. Thus the cooling rates evaluated from the secondary arm spacing are the same in both cases.
- 2) The shell growth rate of semi-solid metals is larger than that of molten metals because of the decrease of latent heat of fusion. This growth rate is numerically predicted by considering the fraction of solid and the corresponding released latent heat of fusion.
- 3) The increasing rate of the chill block temperature is small for the casting of semi-solid metals, because the total heat removed from the shell is decreased.

Key words : solidification ; medium carbon steel ; stainless steel ; semi-solid metal ; rapid solidification ; solidification rate ; cooling rate ; heat removal ; dipping test.

1. 緒言

半凝固加工プロセスは、鑄造と熱間加工の工程を1つにまとめた製造プロセスである。本プロセスには均質な品質、容易な加工、鑄型や金型の熱負荷の軽減等が期待され、種類の検討がなされている^{1)~3)}。

連続鑄造法、ストリップキャスティング法(以下SC法と略す)やダイカスト法において、安定操業や製品の表面品質の確保のためには、鑄型や金型内の凝固初期の現象を把握することが重要となる。溶融金属の場合、初期凝固についての基礎的な研究が盛んに行われている^{4)~7)}。

半凝固金属の凝固・加工に関する報告については、T. Matsumiyaら⁸⁾は、Sn-Pb合金の半凝固金属をベルトとロールで連続的に薄板に成形している。Y.D.Kimら⁹⁾は、Pb-Sn半凝固金属を使って双ロール法で薄鋳片を製作している。M.C.Flemings¹⁾や北村ら¹⁰⁾は、ダイカストでアルミ合金の半凝固加工を行っている。しかし、これらのいずれにおいても操業因子の報告が主で、半凝固金属の凝固特性についての詳細な報告が見られない。

そこで、鑄型や金型への供給が可能な固相率 $f_s=0.5$ 以下の流動性のある半凝固金属の凝固初期における凝固特性について検討を行った。本報告では、溶融金属の場合と比

較しながら、半凝固金属の場合のシェルの成長速度や冷却速度、鑄型に対する熱負荷等の基礎的な凝固現象について明らかにした。

2. 実験方法

実験は、溶融金属で実験例^{5)~7)}のある、鑄型を模擬した冷却板を短時間溶湯に浸漬する方法で行った。実験条件をTable 1に示す。対象金属は、高固相率までの実験が可能な二元合金のSn-15%Pb, Al-10%Cuと、SC法で多数研究されているSUS304, それと0.4%C鋼である。0.4%C鋼とSUS304の成分をTable 2に示す。Sn-PbやAl-Cuはステンレス製容器(内径300×高さ295mm)でガス加熱溶解後、0.4%C鋼やSUS304はFig. 1に示す高周波溶解炉(内径406×高さ570mm)で溶解後、固相粒子が均一に分散するように常時攪拌しながら冷却した。実験を容易にするために、半凝固金属製造時の冷却速度は炉冷と小さくした。

炉内に設置した熱電対で、半凝固金属の温度推移を求め、所定の温度(固相率)になった時に、Fig. 2に示すように、銅製の冷却板の下部半分を浸漬した。浸漬時間は、冷却板の所定部分が溶湯に入ってから出るまでの時間であり、0.5, 1.0, 2.0秒の3水準で行った。冷却板の浸漬速度は150mm/s

平成6年1月27日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Jan. 27, 1994; Accepted on Apr. 8, 1994)

* (株)レオテック第二研究部(現:住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所) (No. 2 Research Department, Rheo-Technology, Ltd., now Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 2-12-1 Minatomachi Joetu 942)

* 2 (株)レオテック第二研究部 (No. 2 Research Department, Rheo-Technology, Ltd.)

Table 1. Experimental conditions.

Slurry/ Molten metal	Material	Sn-15%Pb	Al-10%Cu	Fe-0.4%C	SUS304
	ΔT (°C)	-17~27	-11~59	-8~21	-4~15
	fs	0.5~0.0	0.3~0.0	0.2~0.0	(0.1~)
	Cooling rate (°C/s)	0.003	0.006	0.01	0.003
Stirrer	Material	SUS304	Graphite	Al ₂ O ₃ -Graphite	
	Size (mm)	φ100	φ100	φ200	
	Rotation (s ⁻¹)	6.0		2.5	
Chill block	Material	Copper			
	Size (mm)	40 ^t ×100 ^w ×220 ^l			
Dipping time (s)	0.5, 1.0, 2.0				
Dipping rate (mm/s)	150				

Table 2. Chemical composition of steels.(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Fe-0.4%C	0.39 ~0.45	0.05 ~0.12	0.09 ~0.20	0.029	0.003 ~0.004	—	—
SUS304	0.04 ~0.06	0.37 ~0.59	0.71 ~1.00	0.027 ~0.035	0.005 ~0.009	17.3 ~18.6	8.71 ~8.94

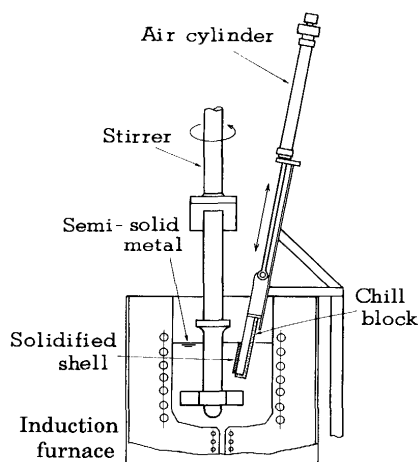


Fig. 1. Experimental apparatus for a dipping test.

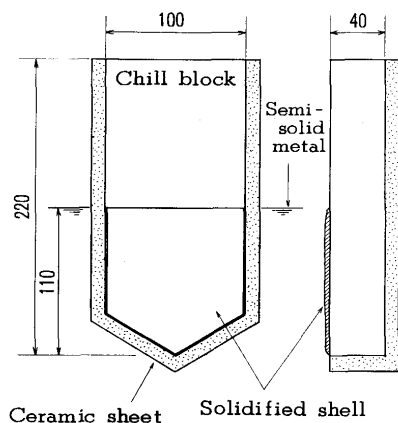


Fig. 2. Shape of a chill block.

を、浸漬時の温度は室温を基準として行った。

得られた凝固シェルは幅方向 5 mmピッチで厚さを測定し、その平均値を凝固シェル厚さとした。また、同じ位置よりマイクロ試片を切り出し、凝固組織を調査した。

半凝固金属の固相率(質量割合)は、半凝固金属製造時の冷却速度が小さく、固相率が0.5以下の範囲であるため、浸漬時の測定温度から平衡状態図を用いてLever ruleより算出した。状態図が明確でないSUS304の場合は、実験可能な固相率が小さいこともあり、液相線温度と固相線温度間を等配分することより求めた。一方、マイクロ組織より、半凝固時に固相であった初晶粒の面積率を画像解析で求め、上記で求めた固相率とほぼ一致することをあらかじめ確認した。

3. 伝熱解析

凝固シェルの冷却速度や冷却板の抜熱量等を検討するために伝熱計算を行った。従来の報告^{5)~7)}にあるように、溶湯からの伝熱は冷却板の厚さ方向のみとして、非定常一次元で解析を行った。解析の基礎式である(1)式を、下記の初期条件、境界条件のもとで差分法、陽解法により解いた。

$$\lambda \cdot \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} = \rho \cdot (C + H_L) \cdot \frac{\delta T}{\delta t} \dots \dots \dots (1)$$

(初期条件) 冷却板 T = T_B, 溶湯 T = T_m

(境界条件)

冷却板背面, 溶湯バルク δT/δx = 0 (断熱)

冷却板/シェル界面 λ · (δT/δx) = H · (T_s - T_b)

半凝固金属の場合、4.4.2で述べるように、その固相率割合の凝固潜熱をあらかじめ除き、それ以上は熔融金属の場合と同様にして計算を行った。

4. 結果および考察

4.1 半凝固金属の凝固組織

Sn-15%Pbのシェルのマイクロ組織をFig. 3に示す。過熱度のある場合((a))は、冷却板面に垂直にデンドライトが伸び、溶湯側表面にまで達している。半凝固金属の場合((b) (c))、半凝固時に固体であった白いバラ花状のSn初晶粒があり、浸漬時の固相率が増すにつれて、その割合も増加している。半凝固時液体であったバルクには、冷却板での凝固時に生成した方向性のないデンドライト(白色部)と、最後に凝固したSn-Pbの共晶(黒色部)が見られる。この初晶粒の大きさは、一体粒径(ネットワーク状に合体した粒を1つの粒とした円換算粒径)で500μm程度、分断粒径(個々の結晶粒を1つの粒とした円換算粒径)で100~200μmである。S.D.E. Ramatiら¹¹⁾や鈴木ら¹²⁾が示しているように、初晶粒径は半凝固金属製造時の冷却速度に依存する。今回の試験では、

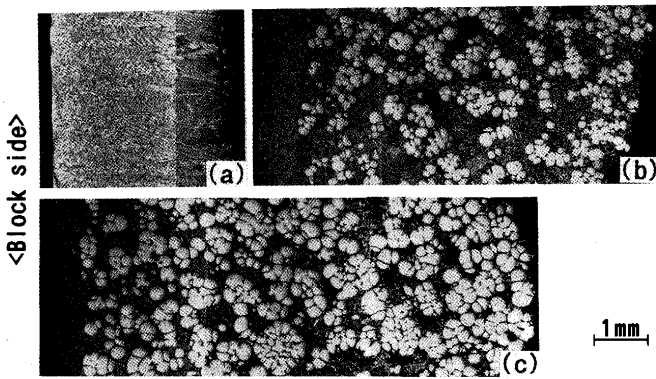


Fig. 3. Microstructure of Sn-15%Pb shell from the block surface. (Dipping time 2.0s)
 (a) $\Delta T=27^\circ\text{C}$, (b) $f_s=0.18$, (c) $f_s=0.38$

$10^{-2} \sim 10^{-3} \text{C/s}$ 程度の冷却速度であるため、この粒径が大きくなっている。

Al-10%Cu, Fe-0.4%CとSUS304のシェルのマイクロ組織もSn-Pbと同様の形態である。

なお、半凝固材の特徴として、いずれの金属でも、シェルの冷却板側表層には初晶粒が分布していない。表層部は、液相のみが冷却板と接触して凝固していると考えられる。

4・2 凝固シェルの冷却速度

半凝固金属が鋳型や金型で凝固する時の冷却速度について、熔融金属と比較して検討する。ここで、冷却速度Rを求めるために、二次デンドライトアーム間隔(以下DASと略す) S_2 を測定した。DAS測定に際して、シェル表面に凹みや湯じわのある部分は避け、半凝固金属の場合はマイクロ組織のバルクに見られた等軸デンドライトより求めた。

Sn-Pbの結果の一例をFig. 4 (a)に示す。浸漬時の溶湯温度や固相率によりDASに差はなく、表層から2 mmで5 ~ 10 μm 、冷却速度Rは10 ~ 80 $^\circ\text{C/s}$ である。なお、DASと冷却速度Rの関係は、S.D.E.Ramatiら¹¹⁾のデータを基に(2)式から求めた。

$$S_2 (\mu\text{m}) = 22.44 \cdot R^{-0.35} (^\circ\text{C/s}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

半凝固金属の場合、初晶粒の出現によりバルクのPb濃度が増加するが、5 ~ 15%Pbの範囲ではDAS-冷却速度の関係はほぼ同じである¹³⁾ことより、ここではその影響はないとした。

Fe-0.4%Cの測定結果をFig. 4 (b)に示す。 $\Delta T=21^\circ\text{C}$ と固相率0.19ではDASに差がなく、表層下2 mmで $S_2=16 \sim 23 \mu\text{m}$ である。鈴木ら¹⁴⁾の(3)式より冷却速度Rを求めると、表層下2 mmでは120 ~ 300 $^\circ\text{C/s}$ である。

SUS304の結果をFig. 4 (c)に示す。同様に、 $\Delta T=15 \sim -4^\circ\text{C}$ ($f_s < 0.1$)の範囲では差はなく、表層から1 mmで $S_2=8 \mu\text{m}$ 程度である。SC法で得られているDAS値は、小北ら¹⁵⁾の7 μm (表層下1 mm)やK.Miyazawaら¹⁶⁾の9 μm (表層下0.8mm)であり、今回の浸漬試験ではSC法と同程度の冷却速度が得られていると考えられる。冷却速度は、相山ら¹⁷⁾の

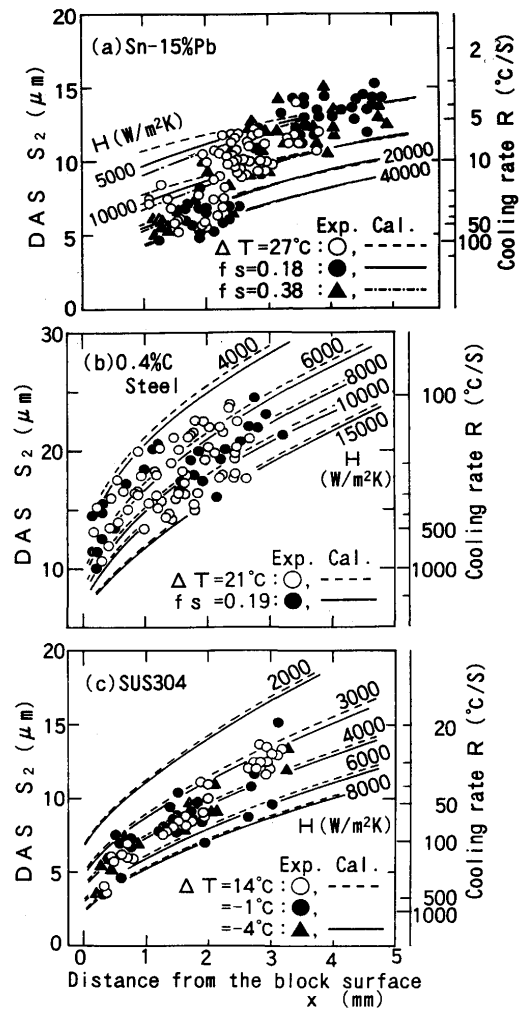


Fig. 4. Observed secondary dendrite arm spacing (DAS) and estimated cooling rate.

(4)式より求めた。

$$S_2 (\mu\text{m}) = 146 \cdot R^{-0.39} (^\circ\text{C/s}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S_2 (\mu\text{m}) = 61.45 \cdot R^{-0.47} (^\circ\text{C/s}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

以上より、半凝固金属が凝固する場合、溶湯の温度(固相率)にかかわらず、表層から同じ位置の二次デンドライトアーム間隔は等しく、冷却速度Rは同程度である。

4・3 界面の熱抵抗

凝固初期においてはシェル厚さがまだ小さいため、空隙を含むシェル/冷却板の界面の熱抵抗(熱伝達係数の逆数)が伝熱を支配していると考えられる。抜熱特性を把握する上で、この熱伝達係数Hを求める必要がある。

Sn-Pbの場合の伝熱解析結果を、先のFig. 4 (a)に示す。熱伝達係数Hが同じ場合、熔融金属と半凝固金属ではHが小さい場合の表層近傍を除き、冷却速度に差がない。4・2で述べたDASの測定結果も差がないため、熱伝達係数Hはほぼ同じであるといえる。DASの測定結果と比較すると、表層下2 mmでは $H=20000 \text{W/m}^2\text{K}$ 程度である。

Fe-0.4%Cの場合の解析結果をFig. 4 (b)に示す。同様に、熔融金属と半凝固金属のHにはほとんど差がなく、冷却速度

はほぼ同じになる。DASとの比較より、表層下2mmで $H=8000\text{W/m}^2\text{K}$ である。このH値は、導出する過程や条件が異なるが、市橋ら⁹⁾の炭素鋼での浸漬試験より得られた $H=9300\text{W/m}^2\text{K}$ とほぼ一致する。

SUS304の場合も、Fig. 4 (c)に示すように、熔融金属と半凝固金属のHはほぼ同じである。DAS結果との比較より、表層下2mmで $4000\text{W/m}^2\text{K}$ であり、山内ら⁷⁾のSUS304での浸漬試験より求められた $H=3000\sim 4200\text{W/m}^2\text{K}$ と同程度である。

以上より、半凝固金属が凝固する場合のシェル/冷却板間の熱伝達係数H、すなわち界面の熱抵抗は、熔融金属の場合とほぼ同じである。これは、シェルの表層に初晶粒がないことより、半凝固金属より凝固したシェルの表面は熔融金属の場合と同じような状態になっているためと推定される。凝固初期において抜熱に大きな影響のある界面の熱抵抗が同じであるために、シェルの冷却速度は熔融金属の場合と同程度になると考えられる。

4.4 凝固シェルの成長速度におよぼす固相率の影響

4.4.1 凝固係数K

得られた凝固シェルの厚さは、同じ浸漬時間でも固相率によって大きく異なった。Sn-Pbの場合の各溶湯温度における、浸漬時間とシェル厚の関係を図5に示す。

仮に \sqrt{t} 則より求めた凝固係数Kをシェルの成長速度を示す因子として考えると、Sn-Pbの場合、熔融金属の約 $20\text{mm}/\text{min}^{0.5}$ に対して固相率 $f_s=0.3$ では約 $40\text{mm}/\text{min}^{0.5}$ になる。他の合金系についても同様、固相率が増すにつれてK値は大きくなる。

4.4.2 界面熱抵抗を考慮したシェル成長速度

SCやダイカストのように短時間で凝固する場合、(5)(6)式に示す鋳型と凝固シェル間の接触熱抵抗を考慮した凝固速度式¹⁸⁾が使用されている¹⁹⁾。

$$D = \frac{\lambda}{H} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{2H^2 \cdot (T_m - T_b)}{\rho \cdot H_f \cdot a \cdot \lambda}} \cdot t - 1 \right) \dots\dots\dots (5)$$

$$a = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{C \cdot (T_m - T_b)}{3 \cdot H_f}} \dots\dots\dots (6)$$

半凝固金属の凝固の場合、すでに、固相率に相当する割

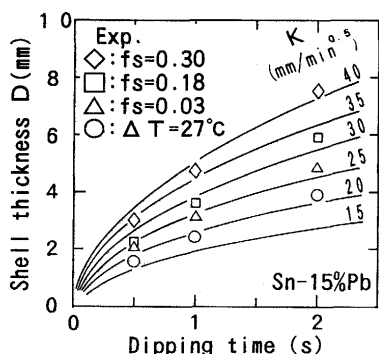


Fig. 5. Effect of fraction solid on shell thickness.

合の凝固潜熱Lを放出しているため、その分を考慮する必要がある。また、今回の浸漬実験のように凝固シェルを引き上げる場合、凝固前面の低固相部は自重のために引き上げられないと考えられるため、その引き上げられる限界の凝固前面の固相率 f_{sm} も考慮して、(5)、(6)式の中の潜熱Hfは(7)式で定義した。

$$H_f = L \cdot (f_{sm} - f_s) + C \cdot (T - T_{sm}) \dots\dots\dots (7)$$

鋳型-シェルの界面熱抵抗は、4.3で述べたように、溶湯温度(固相率)によって変わらないので、熱伝達係数Hは溶湯温度によって変わらず、一定とした。

(5)~(7)式において、熱伝達係数Hと凝固前面固相率 f_{sm} は、過熱度のある熔融金属で得られたシェル厚を基準として求めた。種々の f_{sm} 、Hより算出した計算結果と測定値を比較して、最も良く一致する凝固前面固相率 f_{sm} 、熱伝達係数Hを求めた。

得られた結果をまとめてFig. 6に示す。横軸の過熱度 ΔT と固相率は、比熱と潜熱より求めた含熱量が等しくなるように配分した。Sn-15%Pbの場合((a))、いずれの浸漬時間

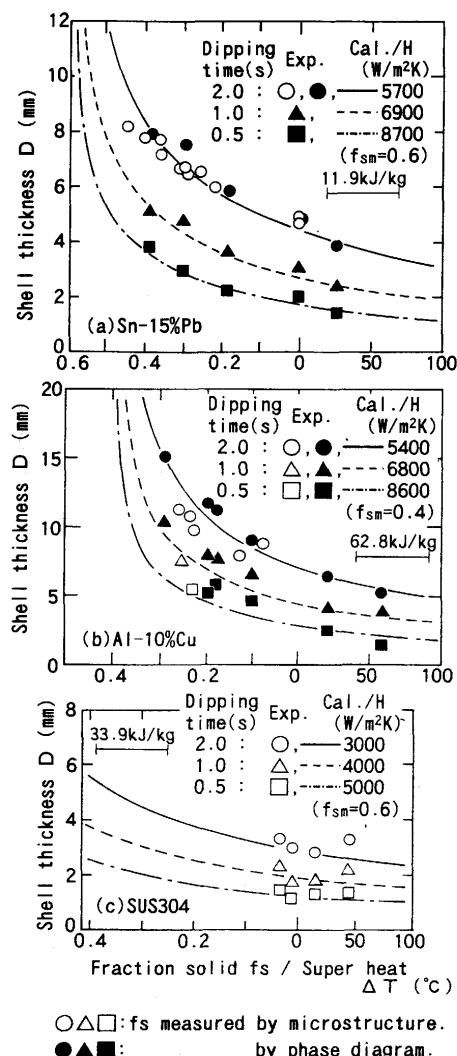


Fig. 6. Influence of fraction solid on shell thickness.

でも、凝固前面固相率を $f_{sm}=0.6$ とした凝固速度式の計算結果は、測定値と良く一致した。

Al-10%Cuの場合も、Fig. 6 (b)に示すように、測定値は上記の速度式より求めた計算値と良く一致した。

高固相率での試験ができなかったSUS304については、熔融金属でのシェル厚を基準にして熱伝達係数 H を求め、Fig. 6 (c)に示すように、凝固前面固相率 $f_{sm}=0.6$ とする半凝固金属のシェル厚を推定することができる。

半凝固金属の場合、熔融金属の場合と界面の熱抵抗は変わらず、抜熱速度も同じであるために、すでに凝固潜熱を放出している初晶粒(固相)の分だけシェルの成長速度が大きくなると考えられる。半凝固金属シェルの場合、熔融金属で使用している凝固速度式や伝熱解析において、固相率割合に応じて放出した潜熱を考慮することで、凝固前面固相率が f_{sm} であるシェルの成長速度を推定できることがわかった。

4・5 冷却板への抜熱特性

半凝固金属の場合、鋳型や金型の熱負荷が軽減することが期待されている。そこで、伝熱解析により冷却板への抜熱挙動を検討してみる。熱伝達係数 H は4・3で求めたシェル厚が2mmの時の H を使い、その値を一定とする条件で解析を行った。

Sn-15%Pbの結果をFig. 7に示す。浸漬時間が大きくなるにつれて、時間平均の抜熱速度 Q_f は小さくなり、冷却板が奪った総抜熱量 Q_T や冷却板表面温度 T_b は増加している。 Q_f 、 Q_T と T_b は、いずれも、溶湯温度が下がり固相率が増すにつれて小さくなっている。なお、解析より求めた凝固シェル

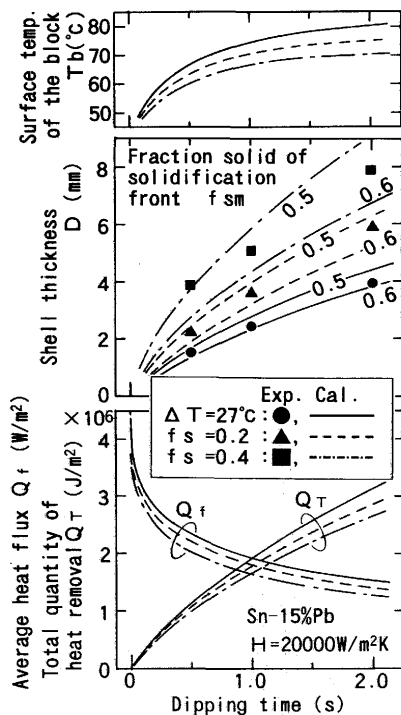


Fig. 7. Changes of shell thickness and heat removal to the block.

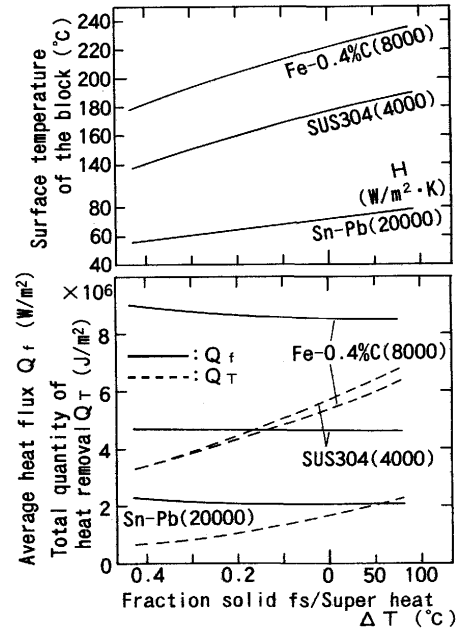


Fig. 8. Effect of fraction solid on heat removal to the block. Shell thickness: 2.0mm ($f_{sm}=0.6$)

厚は、凝固前面固相率が0.5~0.6の間で実測値と合い、熱伝達係数 H を一定にした今回の解析がほぼ妥当であるといえる。

2mm厚さの鋳片(シェル)を生成させる場合の抜熱挙動を求めた。シェルの凝固前面固相率は0.6とした。半凝固金属の固相率の影響をFig. 8に示す。Su-Pbと同様にして求めたFe-0.4%CとSUS304の結果も併せて示す。

いずれの場合についても、凝固開始からの平均抜熱速度 Q_f は、溶湯温度にかかわらずほぼ同じである。しかし、固相率の大きい半凝固金属ほど、Fig. 7に示したように、短時間で所定の厚みのシェルが生成するため、冷却板が奪う総抜熱量 Q_T は小さくなり、固相率0.4では熔融金属の場合の半分程度となる。このため、半凝固金属の場合、冷却板温度の上昇を抑えられると考えられる。

5. 結言

鋳型を模擬した冷却板を溶湯浴中に0.5~2.0秒間浸漬させる浸漬試験により、鋳型や金型への供給が可能な固相率 $f_s=0.5$ 以下の流動性のある半凝固金属の凝固初期における凝固特性について検討を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) 半凝固金属が凝固する場合のシェル/冷却板間の熱伝達係数、すなわち界面の熱抵抗は、熔融金属の場合と同じ程度である。凝固初期において抜熱に大きな影響のある界面の熱抵抗がほぼ同一であるために、シェルの冷却速度は熔融金属の場合と同程度になる。

(2) 半凝固金属の場合、すでに凝固潜熱を放出している初晶粒(固相)の分だけシェルの成長速度が大きくなる。溶

融金属の場合に使用している凝固速度式や伝熱解析において、固相率割合に応じて放出した潜熱を考慮することで、シェルの成長速度を推定できる。

(3)凝固開始からの平均抜熱速度は、溶湯温度(固相率)にかかわらずほぼ同じである。しかし、固相率が大きい半凝固金属ほど、短時間で所定の厚みの凝固シェルが生成するため、冷却板が奪う総抜熱量は小さくなり、冷却板温度の上昇を抑えられる。

最後に、本研究にあたって、ご助言をいただいた(株)レオテックの郡司好喜顧問および岡野忍研究本部長に深く感謝いたします。

記号

D: 凝固シェル厚(m), t: 時間(s), x: 距離(m),
 T: 温度(K), λ : 熱伝導率(W/mK), C: 比熱(J/kgK),
 ρ : 密度(kg/m³), L: 凝固潜熱(J/kg),
 T_m: 溶湯の初期温度, T_B: 鋳型の初期温度,
 T_s: シェルの表面温度, T_b: 鋳型の表面温度,
 H_f: 過熱度を考慮した潜熱で(7)式より求める値(J/kg),
 H_L: 凝固潜熱を比熱に換算した値(J/kgK),
 a: シェル内の温度分布の補正項で(6)式より求める値(-),
 f_s, T: 浸漬時の溶湯の固相率とその時の温度,
 f_{sm}, T_{sm}: 凝固シェルとして引き上げられる限界の固相率とその時の温度
 H: 冷却板/凝固シェル間の熱伝達係数(W/m²K)

文献

- 1) M.C.Flemings: Metall.Trans.A, **22A** (1991), p.957
- 2) 市川洸: 塑性と加工, **25** (1984), p.961
- 3) 吉田千里: 機能材料, **12** (1992) 7, p.24
- 4) 村上 洋, 鈴木幹雄, 北川 融, 宮原 忍: 鉄と鋼, **78** (1992), p.105
- 5) 市橋弘行, 吉原正裕, 白井善久, 杉谷泰夫, 吉田直嗣: 材料とプロセス, **2** (1989), p.1205
- 6) 杉谷泰夫, 市橋弘行, 白井善久, 吉田直嗣: 急速凝固プロセスの基礎と応用(鉄鋼の急速凝固部会編), (1989), p.74
- 7) 山内 隆, 長谷川守弘: 急速凝固プロセスの基礎と応用(鉄鋼の急速凝固部会編), (1989), p.81
- 8) T.Matsumiya and M.C.Flemings: Metall.Trans.B, **12B** (1981), p.17
- 9) Y.D.Kim, N.J.Baek and C.G.Kang: Proceedings of the Third International Conference on Technology of Plasticity, Vol. II (1990), p.841[The Japan society for Technology of Plasticity]
- 10) 北村邦雄, 竹林克浩, 安堂優一, 八幡誠朗, 新谷定彦, 吉田千里: 材料とプロセス, **5** (1992), p.541
- 11) S.D.E.Ramati, G.J.Abbaschian and R.Mehrabian: Metall. Trans.B, **9B** (1978), p.241
- 12) 鈴木俊夫, 宮田保教: 鉄と鋼, **74** (1988), p.2364
- 13) 岡本 平, 岸武勝彦: 日本金属学会誌, **36** (1972), p.869
- 14) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 金属学会誌, **32** (1968), p.1301
- 15) 小北雅彦, 谷口一幸, 安中弘行, 小山伸二, 仲山公槻: 材料とプロセス, **3** (1990), p.210
- 16) K.Miyazawa, T.Mizoguchi, M.Nakamura and T.Ohashi: Casting of Near Net Shape Products, (1988), p.629 [The Metallurgical Society, Inc.]
- 17) 梶山正孝, 梅田高照, 松山隼也: 鉄と鋼, **60** (1974), p.1094
- 18) G.H.Geiger and D.R.Poirier: Transport Phenomena in Metallurgy, (1980), p.344 [ADDISON-WESLEY PUB.COMP.INC.]
- 19) 笠間昭夫, 溝口庄三, 宮沢憲一, 井籐三千寿, 須貝哲也: 鉄と鋼, **71** (1985), A225