

デンドライト成長条件を考慮した 18Cr-8Niステンレス鋼の急速凝固解析

佐久間 健*・鈴木 俊夫*²

Rapid Solidification Analysis of 18Cr-8Ni Stainless Steel Considering Dendrite Growth Conditions

Ken SAKUMA and Toshio SUZUKI

Synopsis : The initial stage of rapid solidification of 18Cr-8Ni stainless steel was numerically analyzed using the relationship between tip temperature and growth rate of a free dendrite. The generation rate of latent heat of fusion was evaluated from the growth rate of the interface which was given as a function of tip temperature of a dendrite. A phase selection rule that the phase with larger growth rate under a given tip temperature could grow was assumed in the analysis.

The calculated length of cellular structure of metastable γ phase was in good agreement with experimental data, when the reported relationship between cooling rate and initial undercooling at the onset of solidification was assumed in the calculations.

Key words : stainless steel ; rapid solidification ; undercooling ; metastable phase ; numerical analysis ; dendrite growth.

1. 緒言

ニアネットシェイプ連鑄法の実用化を進める上で、鑄片の表面品質を安定させることは重要な課題である。水上らは、18Cr-8Ni鋼鑄片の初期凝固過程を理解するために、光センサーにより液滴試料表面の温度変化を計測し、凝固条件と初期凝固組織の関係を検討した。そして、凝固開始以前に溶鋼表面が大きく過冷すること、過冷度が大きい場合には表面近傍で準安定オーステナイト相のセル組織が成長すること、また、その過冷度は冷却速度のみに依存することなどを報告している¹⁾。さらに、彼らは界面における熱バランスを考慮した簡単な1次元凝固解析により、準安定オーステナイト相セルの成長長さを予測している²⁾。

急速凝固ステンレス鋼で観察される準安定オーステナイト相の成長については、核生成の側面から検討されているほか³⁾、デンドライト成長理論を用いた成長相選択基準の提案も行われている⁴⁾⁵⁾。この基準は、ある定常成長速度に対してデンドライト先端温度のより高い相が優先的に成長するとするもので、いわゆる最大成長速度の基準と同等であり、妥当なものと考えて良い。しかし、急速凝固ステンレス鋼表面近傍に見られる準安定オーステナイト相セルの成長を定量的に予測するには、初期の過冷度だけでなく、潜熱発生に伴う局所的な温度場の変化を求めて、特定の凝固条件の下で実現可能な成長速度の範囲を正確に評価しな

ければならない。

Kimらは、Al-4mass%Feのアトマイズ粉の過冷凝固に対してデンドライト成長条件を考慮した解析を報告している⁶⁾。彼らは、界面温度と成長速度の関係から各要素の時間当たりの固相率変化を求める解析を行い、非平衡相の出現や、粒径と過冷度によるマクロ界面形態変化などの予測に成功している。これに対し従来より溶湯全体の過冷度に対する成長速度から、発生潜熱量を求める方法も行われてきたが⁷⁾、温度勾配が負から正に大きく変化する一方向性の急速凝固解析では溶湯過冷度を求めることが出来ない。従って、界面温度と成長速度の関係より発生潜熱量を求める事は、一般的な急速凝固過程の解析にも適用可能であり、ステンレス鋼の組織予測に対しても有効であると考えられる。

そこで本研究では、Kimらの解析を参考に、デンドライト成長条件を考慮した18Cr-8Niステンレス鋼の急速凝固過程の解析を試みた。ここでは、ある界面温度での安定フェライト相と準安定オーステナイト相のデンドライト成長速度を比較し、成長速度の大きい相が成長するという基準を想定した1次元凝固解析を行なった。この基準は、相成長に対し成長界面温度の高い相が成長するという従来用いられてきた基準と本質的に等価なものである。この解析により、急速凝固ステンレス鋼の表面に形成される準安定オーステナイト相セル領域長さを予測した結果を以下に述べる。

平成6年8月17日受付 平成7年1月13日受理 (Received on Aug. 17, 1994; Accepted on Jan. 13, 1995)

* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

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

2. 解析方法

2・1 デンドライト先端温度と成長速度

デンドライト成長理論により、先端温度 T_{tip} と成長速度 v の関係は以下のように求めることが出来る。

中立安定仮説より、自由デンドライトの先端曲率半径 R は、

$$R = 2\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{mG_c\xi_c - \bar{G}\xi_t}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる⁹⁾。

ここで、 m は液相線勾配、 Γ は Gibbs-Thomson 係数である。また、溶質濃度勾配 G_c は Ivantsov 関数 $Iv(P)$ を用いて表され、

$$G_c = -\frac{2P_c(1-k)C_0}{R\{1-(1-k)Iv(P_c)\}}$$

となる。 ξ_c 、 ξ_t は、Trivedi と Kurz による補正項⁸⁾で、

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{\sqrt{1+(2\pi/P_c)^2} - 1 + 2k}$$

$$\xi_t = 1 - \frac{1}{\sqrt{1+(2\pi/P_t)^2}}$$

である。温度勾配 \bar{G} は、同様に温度場の解を微分して求められ、

$$\bar{G} = -\frac{P_t\Delta H_f}{\rho C_p R} = -\frac{DP_c\Delta H_f}{\alpha\rho C_p R}$$

となる。なお、 k は分配係数、 ΔH_f は潜熱、 ρ は密度、 C_p は比熱、 D は拡散係数、 α は熱伝導率、 C_0 は溶質濃度、 P_c は溶質のペクレ数 ($P_c = vR/2D$)、 P_t は熱ペクレ数 ($P_t = P_c D/\alpha$) である。

以上を整理し、 $\varphi = 1 - (1-k)Iv(P_c)$ とすると、先端曲率半径は次式で与えられる。

$$R = -\frac{4\pi^2\Gamma\alpha\rho C_p\varphi}{P_c\{m\xi_c 2(1-k)C_0\alpha\rho C_p - \xi_t D\Delta H_f\varphi\}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

次に、これに対応する先端温度を求める。成長速度 v が大きい場合には、分配係数と液相線温度勾配の値は平衡値からずれる。速度依存の分配係数 k_v は、Aziz¹⁰⁾により提案されており、

$$k_v = \frac{k + a_0 v/D}{1 + a_0 v/D}$$

となる。ここで、 a_0 は結晶成長の特性距離で、数原子距離のオーダーとされている。また、液相線温度勾配 m_v は

$$m_v = m \left(1 + \frac{k - k_v + k_v \ln(k_v/k)}{1 - k} \right)$$

となる。これより、先端温度は、

$$T_{tip} = T_f + m_v C_i - \frac{2\Gamma}{R} + \frac{m}{1-k} \frac{v}{v_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる¹¹⁾。ここで、 v_0 は結晶成長の仮想的な限界速度で音速のオーダーであり、 C_i は Ivantsov 関数を用いて、

$$C_i = \frac{C_0}{1 - (1-k)Iv(P_c)}$$

で与えられる。

なお、分配係数の速度依存性を考慮した場合には、(2) 式の右辺が m_v 、 k_v 、 P_c の関数になる。このため、初期値に平衡液相線勾配を代入した計算の後に、速度依存性を考慮した計算を繰り返す必要がある。

2・2 18Cr-8Ni ステンレス鋼における相成長速度と界面温度

前述のデンドライト成長理論により、18Cr-8Ni ステンレス鋼のオーステナイト相デンドライト (以下、 γ 相) と δ フェライト相デンドライト (以下、 δ 相) の先端温度と成長速度の関係性を求めた。水以上にならない各相を Fe-Ni 系、Fe-Cr 系の擬二元系合金とし、Table 1 に示す物性値を用いてデンドライト成長条件を計算した⁴⁾。これは、18Cr-8Ni ステンレス鋼の状態図によれば、 δ 相、 γ 相に対する Cr、Ni それぞれの分配係数がほぼ 1 に等しく、擬二元合金として取り扱う近似が成立するためである¹²⁾¹³⁾。求めた δ 相、 γ 相の先端温度と成長速度の関係を Fig. 1 に示す。

Table 1. Physical properties used in the calculations.

Parameter	Unit	δ phase	γ phase
Fictitious T_f	K	1793	1779
C_0	mass%	8	18
\bar{m}	K·mass% ⁻¹	-5.5(Ni)	-2(Cr)
k_0		0.69(Ni)	0.9(Cr)
ρC_p	J·m ⁻³ ·K ⁻¹	4.85×10 ⁶	4.85×10 ⁶
ΔH_f	J·m ⁻³	1.77×10 ⁹	1.94×10 ⁹
D	m ² ·s ⁻¹	4.68×10 ⁻⁹	2.64×10 ⁻⁹
v_0	m·s ⁻¹	1500	1500
Γ	K·m	2.56×10 ⁻⁷	3.22×10 ⁻⁷
k	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	34.3	34.3
a_0	nm	1	1

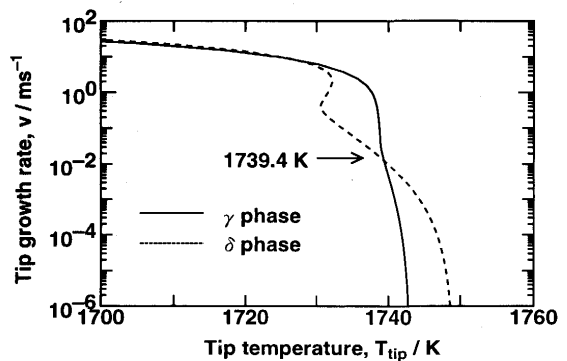


Fig. 1. Tip growth rate vs. tip temperature for γ and δ dendrites of 18Cr-8Ni stainless steel.

2つの曲線は先端温度1739.4Kで交差している。ここでは、ある先端温度での成長速度がより大きい相が成長する、という基準を仮定する。したがって、先端温度が交点温度の1739.4Kより低い場合は γ 相が、高い場合には δ 相が成長する、とした。なお、解析ではいずれの相が核生成するかの問題は無視し、相成長条件のみで組織が決まるとしている。

Fig. 1では1725K付近にも交点が見られる。しかし、この温度以下では両相の成長速度にほとんど差がみられないこと、また、この交点は計算に用いる物性値に敏感で、値をわずかに変化させると見られなくなることから、以下の解析ではこの交点は無視し、1725K以下の温度でも γ 相が成長するとした。ただし、過冷凝固ステンレス鋼の表面近傍には δ 相が見られるとの報告もあることから¹⁴⁾、この点は今後詳細に検討すべき課題であろう。

2・3 デンドライト成長条件を考慮した凝固解析

上で述べた界面温度と成長速度の関係を組み入れた凝固解析プログラムを作成した。ここで、界面はデンドライトあるいはセル先端の包絡面とした平らな1次元界面であり、界面温度 T_{tip} はデンドライト先端温度に等しいと仮定している。この仮定は次のような理由により妥当と考えられる。まず、表面近傍でのデンドライトあるいはセルの主軸間隔は解析対象領域に比べ十分小さく、等温線は試料表面にはほぼ平行と見なせる。ちなみに表面近傍のセルは初期過冷度が大きい場合でも高々150 μm 程度であり、その間隔は数 μm 程度である。また、凝固初期の温度勾配は極めて大きく、固液共存域の長さは要素サイズに比べ小さいので、1次元界面の近似が成立すると考えた。

解析には、陽的差分法による伝熱計算プログラムを次のように修正したものを用いた。まず、試料の解析領域を、表面側から固相要素、界面先端の存在する凝固要素、液相要素の3種類に分け、凝固要素のみで潜熱の発生を考慮した。まず、固相要素および液相要素には、熱伝導方程式を差分化した次式を用いた。

$$T_x^{t+\Delta t} = T_x^t + \frac{k\Delta t}{\rho C_p \Delta x^2} (T_{x+dx}^t - 2T_x^t + T_{x-dx}^t)$$

凝固要素では潜熱の発生を考慮しなければならない。1タイムステップ Δt 当たりの発生潜熱量は次のような手順で求められる。まず、Fig. 1に示した関係を数値化したテーブルから界面温度に対応する成長速度を読みとる。この速度、タイムステップ、体積当たりの潜熱の積 $v\Delta t\Delta H_f$ が発生潜熱となる。この潜熱による凝固要素の温度上昇分を、上記の差分式に発生項として加えた次式により、

$$T_x^{t+\Delta t} = T_x^t + \frac{k\Delta t}{\rho C_p \Delta x^2} (T_{x+dx}^t - 2T_x^t + T_{x-dx}^t) + \frac{v\Delta t\Delta H_f}{\rho C_p \Delta x}$$

凝固要素の温度を計算した。なお、界面温度は、凝固要素一隣接要素間（凝固要素内の界面位置により固相要素あるいは液相要素とした。）の温度を直線近似し、それ以前の $v\cdot\Delta t$ を積算した位置での温度とした。

上式を用いるには、1タイムステップ Δt 間の界面移動距離が要素サイズより小さいことが必要であり、 Δt を十分小さくとらなければならない。また、成長速度が大きく、潜熱発生量が大きい場合には、凝固要素の温度が液相線温度を上回る場合も生じる。この場合には放出された潜熱により要素内の固相が再溶解するものと考え、温度上昇を液相線温度で打ち切った。このような状況は初期過冷度が大きい場合の凝固開始直後に生じるが、再溶解に消費される潜熱量は小さく、これを無視しても γ 相成長長さの予測値に対する影響は小さい。

凝固要素の差分式に対する収束条件は通常の条件と異なり、これを別途検討する必要がある。しかし、発生項が温度の関数となるため一般化が困難であるので、本解析では Δt を十分小さくとり、解が安定して求められることを確認するにとどめた。

具体的な計算では、水上らの実験に対応させて初期溶鋼温度を1823K、チル板温度を298K一定とした。解析領域は1mmで、チル板との接触面を熱伝達境界、自由表面を断熱境界とした。また、要素サイズを5 μm 、タイムステップを 10^{-9}s とした。

水上らの実験結果によれば、溶鋼の冷却開始から凝固開始に至るまでの試料表面の温度はほぼ直線的に降下している。このため、溶鋼-チル板間の熱伝達係数 h は時間とともに変化していることになるが、ここでは簡単のために h を一定としている。また、計算では、溶鋼表面温度が所定の過冷度に達した時点で、凝固を開始するものとした。すなわち、熱伝達係数と初期過冷度 ΔT をパラメータとして変化させた。熱伝達係数を $0.8 \times 10^4 \text{ W/m}^2\text{K}$ から $0.42 \times 10^4 \text{ W/m}^2\text{K}$ おきに $6.3 \times 10^4 \text{ W/m}^2\text{K}$ まで変化させた。これは、液滴落下法での熱伝達係数として従来報告されている値を基準に選定した¹⁵⁾。初期過冷度は10Kから10Kおきに250Kまで変化させた。

3. 結果および考察

3・1 凝固初期における凝固条件の変化

Fig. 2は、熱伝達係数が $2.9 \times 10^4 \text{ W/m}^2\text{K}$ 、初期過冷度が150Kの場合の試料内温度分布の時間変化を示す。凝固が開始すると、潜熱の発生により短時間で界面温度が上昇し、界面前方には過冷却領域が形成される。しかし、界面前方の温度勾配が負となる過冷却領域は、界面の前進とともにすみやかに解消されていく。

Fig. 3は、Fig. 2と同条件の計算結果について、凝固開始後 T_{tip} が1739.4Kに達するまでの間の界面温度 T_{tip} 、界面前

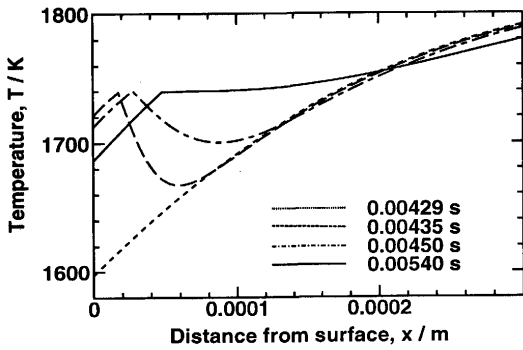


Fig. 2. Changes in temperature distributions near the surface with time.

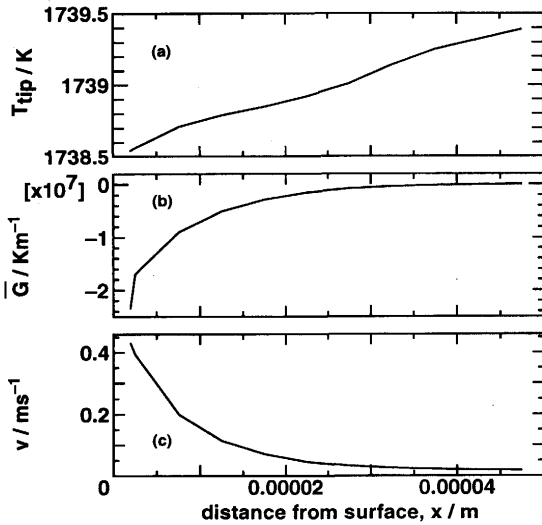


Fig. 3. (a) Tip temperature, (b) temperature gradient and (c) growth rate vs. distance from the surface.

方の温度勾配 G 、成長速度 v を試料表面からの距離に対してプロットしたものである。過冷却領域が解消し、温度勾配が 0 に近づくにつれ、成長速度は急速に減少していく。得られた成長速度の値は、熱収支のみを考慮した水上らの結果に比べ 1桁近く小さい。これは、溶質の拡散により律速されるデンドライトの成長条件が界面移動の制約として働いているためと考えられる。なお、ここでは界面温度と成長速度の関係に対する界面前方の温度勾配の影響を陽には考慮していない。このため、Fig. 3 に示した成長速度は若干過小評価されている可能性はある。

3・2 γ 相セル長さの予測

Fig. 3 に示したように、ある初期過冷却で凝固を開始した直後の界面温度は 1739.4K よりも低く、 γ 相が成長する。やがて潜熱発生による温度回復により界面温度は上昇し、1739.4K に達する。本解析で仮定している相成長基準によれば、この時点で晶出相は δ 相になる。したがって、この時点までの成長距離を求め、これを γ 相の長さと考えた。

熱伝達係数を一定として、初期過冷却度を 10K から 250K まで変化させて求めた γ 相長さを Fig. 4 に示す。図には、熱伝

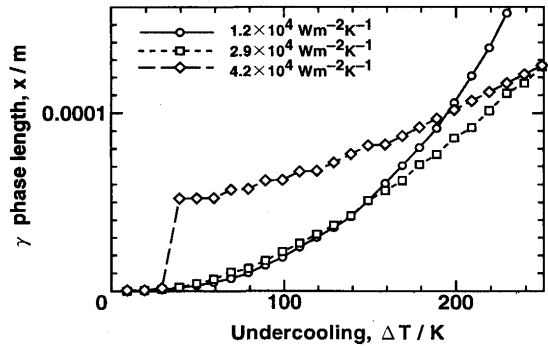


Fig. 4. Length of γ cells calculated with various values of heat transfer coefficient vs. initial undercooling.

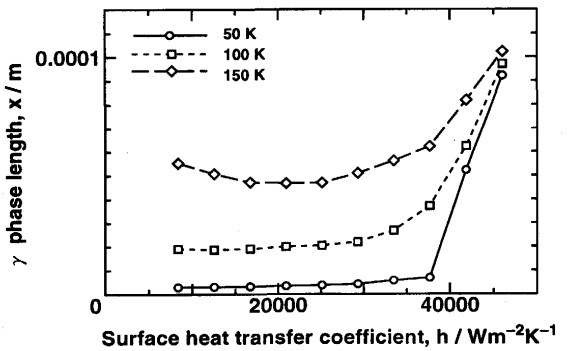


Fig. 5. Length of γ cells calculated with various values of initial undercooling vs. heat transfer coefficient.

達係数の異なる場合の代表的な 3 例を示したが、その曲線は初期過冷却の大きな場合に互いに交差している。Fig. 5 は、初期過冷却を一定として、熱伝達係数を変化させた場合の γ 相長さの変化を示す。初期過冷却が大きい場合には、熱伝達係数の値の増加につれて γ 相長さはわずかに減少した後徐々に増加していく。これに対し、過冷却が小さい場合には、熱伝達係数が $4 \times 10^4 W/m^2K$ 付近までの γ 相長さは 0 に近く、その後は急激に増加している。

このように求められる γ 相の長さは熱伝達係数、初期過冷却度により大きく異なっている。そこで、それぞれの結果について、温度分布の時間変化、凝固条件の表面からの距離による変化を比較してみたところ、およそ以下のような状況であることがわかった。

Fig. 4 に示したように、熱伝達係数 $1.2 \times 10^4 W/m^2K$ と小さい場合には、初期過冷却度の大きな領域で γ 相の長さが急激に大きくなる。これは、次のように説明できる。熱伝達係数が小さい場合には表面の冷却速度も小さく、初期過冷却に達して凝固を開始するまでの時間が長い。また、試料内部の温度勾配も小さくなることから、過冷却領域は広くなる。凝固開始後の急速な凝固は、おおむね過冷却が解消されるまで続くことから、この間の γ 相の成長距離は大きくなる。

これに対し、熱伝達係数が $4.2 \times 10^4 W/m^2K$ と大きい場

合には表面の冷却速度が大きく、過冷却領域の長さが初期過冷却度にさほど依存しない。そして、凝固開始後に界面前方の過冷却領域はすみやかに解消されるが、その後はチル板への抜熱量と潜熱発生量がほぼ釣り合い、界面温度がさほど上昇しないままに界面は前進を続ける。このため、計算される γ 相長さは初期過冷却度にあまり依存しなくなる。

上記のように、計算により求められる γ 相の長さは熱伝達係数と初期過冷却度によって大きく変化するので、水上らの実験値に適合するそれぞれの値を合理的に選択することは出来ない。すなわち、あるセル長さを与える熱伝達係数と初期過冷却度の組は、複数存在することになるので、特定の値を選択することが出来ない。熱伝達係数は鑄造条件に依存するが、特定の試験条件ではほぼ一定の値が得られると期待される。したがってこのようにあるセル長さに対して複数の熱伝達係数と初期過冷却度の値の組を認めることは明らかに現実的なものではない。したがって、 γ オーステナイト相品出長さを予測する上で、熱伝達係数と初期過冷却度を独立な変数として扱うことはできない、と考えられる。

水上らは、試験条件によらず試料表面の冷却速度 \dot{T} と過冷却度 ΔT との間に

$$\Delta T = 0.006 \dot{T} + 20$$

の関係があることを報告している²⁾。そこで、各熱伝達係数の値を用いた計算により液相線温度通過時の冷却速度を求め、これに対応する初期過冷却度を上式より求めた。この熱伝達係数と初期過冷却度の値の組を用いて予測した γ オーステナイト相品出長さをFig. 6に示す。図中の○印は水上らの実験値を、実線は予測値を表している。予測値は実験値の下限値に近いが、両者はよく一致している。この結果は、初期凝固組織の形成の上で、冷却速度が第一義的な重要性を持つことを示している。

なお、Fig. 6に示した計算結果では、いずれの場合にもわずかに界面前方に過冷却領域を残した状態で界面温度が1739.4Kに達している。そこで、 $T_{tip} > 1739.4\text{K}$ かつ $\dot{G} > 0$ という条件を γ 相成長の終了条件とすると、予測値はそれぞ

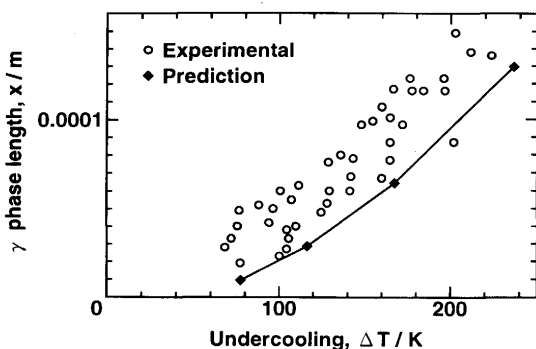


Fig. 6. Length of γ cells vs. initial undercooling. Symbols are experimental data¹⁾ and a solid curve is the prediction.

れ20 μm 程度長くなり、実験値により近づく。前述のように、ここでは界面前方の温度勾配の影響を考慮していないために成長速度が小さく見積もられている可能性がある。したがって、この影響を適正に評価し、過冷却領域の解消との関係を明らかにすることにより、より詳細な議論が可能と考えられる。

4. 結言

デンドライト成長理論により求めた18Cr-8Niステンレス鋼の δ 相、 γ 相の各デンドライト成長条件を比較し、最大成長速度基準による γ 相の成長条件を求めた。この成長条件と成長速度変化に伴う潜熱発生変化を考慮した1次元急速凝固解析プログラムを作成した。これを用いて、急速凝固ステンレス鋼で見られる準安定 γ 相セルの成長長さの予測を試みた。

熱伝達係数と初期過冷却度を独立した変数とした計算では、 γ 相セル長さを合理的に予測することは出来なかった。すなわち、同一の γ 相セル長さを与える熱伝達係数と初期過冷却度の複数の値の組み合わせが存在することになる。そこで、報告されている表面冷却速度と初期過冷却度の関係より、熱伝達係数に対応する初期過冷却度を算出し、この変数の組み合わせにより計算を行った結果、 γ 相セル長さの予測値を正しく予測することができた。これらの結果は、急速凝固過程における伝熱条件が核生成と組織形成の両者に関わり合っていることを示している。

文 献

- 1) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1672 ; **78** (1992), p.580, p.1369
- 2) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **78** (1992), p.767
- 3) H.Löser, T.Volkman and D.M.Herlach: Materials Science and Engineering, **A178** (1994), p.163
- 4) H.Mizukami, T.Suzuki, T.Umeda and W.Kurz: Materials Science and Engineering, **A173** (1993), p.363
- 5) H.Löser, and D.M.Herlach: Metall. Trans., **23A** (1992), p.1585
- 6) S.G.Kim, S.H.Shin, T.Suzuki and T.Umeda: Materials Science and Engineering, **A181/A182** (1994), p.1156
- 7) G.G.Levi and R.Mehrabian: Metall. Trans. A., **13A** (1982), p.13
- 8) R.Trivedi and W.Kurz: Acta Metall., **34** (1986), p.1663
- 9) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification 3rd Ed., (1989), p.131, p.220, p.239 [Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland]
- 10) M.J.Aziz: J.Appl. Phys., **53** (1982), p.1158
- 11) W.J.Boettinger and S.R.Coriell: Science and Technology of the Undercooled Melt ed. by P.R.Sahm, H.Jones and C.M.Adam, (1986), p.81 [Martinus Nijhoff Publications, Dordrecht]
- 12) D.M.Kundrat and J.F.Elliott: Metallurgical Transactions A, **17A** (1986), p.1461
- 13) 山田 朗, 梅田高照, 鈴木 真, 荒金吾郎, 木原 宏, 木村康夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1676
- 14) T.Koseki: Ph.D thesis, MIT 1994
- 15) 宮沢憲一: 急速凝固プロセスの基礎と応用(鉄鋼の急速凝固部会報告書), (1989), p.364 [日本鉄鋼協会]