

表面粗度を変更した鋳型表面における中炭素鋼の凝固現象

江阪 久雄*・白神 孝之*²・溝口 利明*³・荻林 成章*

Solidification of Middle Carbon Steel on the Smooth or Rough Mold Surface

Hisao ESKA, Takayuki SHIRAKAMI, Toshiaki MIZOGUCHI and Shigeaki OGIBAYASHI

Synopsis : In order to investigate the nucleation phenomena on the surface of mold wall, two types of surface condition of chill blocks have been immersed in the molten steel. When the mold A, of which surface is flat, was immersed, irregular shell was obtained and very-fine-solidified structure which locates in the thicker region was observed on the chill block side of the shell. On the other hand, when the mold B, of which surface is rough, was immersed, uniform shell was obtained and regular columnar dendritic structure was observed.

The shape of very-fine-solidified structure (mold A) is hemisphere. The degree of recalescence for nucleation close to the flat chill block measured by fine thermocouple was 20K, which is larger than that close to the rough chill block.

These results may come from the difference of nucleation phenomena on the mold surface. The details are followings.:

When the flat chill block is immersed, nucleation on the surface is difficult to occur, therefore undercooling becomes large. In the same time the undercooled region becomes large. The dendrites, growing rapidly in the largely undercooled, are very fine and they correspond to the thicker part of shell. Finally shell with irregular thickness is obtained. When the rough chill block is immersed, nucleation is easy to perform, therefore undercooling for nucleation is small and uniform columnar dendritic structure is observed.

Key words : nucleation ; dendritic growth ; mold surface ; middle carbon steel ; initial solidification ; recalescence.

1. 緒言

一般に、溶融金属が冷たい鋳型に触れた時、鋳型の表面で温度が低下し、その液相線温度よりも下がれば凝固が進行すると考えられている。しかし、液相から固相への変態は核発生が前提条件であることを考慮すると、鋳型表面で液相線温度を下まわったからと言って直ちに変態が開始するとは考えられない。

鋳型近傍の凝固現象の実験的解析については、水上ら¹⁾の先駆的な研究がある。これは溶融金属を小さな鋳型内に滴下させて凝固させる際に、鋳型下部に設けた $5 \cdot 10^{-4}$ m程度の小さな穴から赤外線シリコンダイオードで検出し、温度に変換したものである。この手法は光を利用していることから、感度の良いことが特徴として挙げられる。彼らはこの検出手法を用いてオーステナイト系ステンレス鋼の鋳型表面での凝固現象について解析を行ない、平衡状態図では δ 相が晶出する合金系であるにもかかわらず、急速凝固では γ 相が晶出することを熱的に明らかにしている。

ところで、連鋳鋳片の縦割れ等の表面疵は何らかの理由で凝固不均一²⁾があって、凝固遅れの部分に熱収縮等の歪が

集中し、限界歪を越えた場合に発生すると考えられる²⁾³⁾。

これらの疵は凝固時に発生するため、割れの破面はデンドライト状を呈している⁴⁾。割れの前提条件となる鋳型内の不均一凝固の生成およびその防止策については古くから種々の研究がなされ³⁾⁵⁾⁶⁾、鋳型表面での緩冷却化により不均一凝固が抑制できるとの報告がある。しかし、不均一凝固の生成メカニズムそのものについては未だに不明な点が多い。

そこで本研究では不均一凝固の生成メカニズムを解明する一助として、凝固組織の解析と熱電対による温度計測により、鋳型表面での凝固現象について実験的に検討を行なった。

2. 実験方法

20kgの大気溶解炉を用いて、アルゴン雰囲気下でTable 1に示す成分系の鋼を溶製し、その温度を 1833 ± 5 Kに調整した。本実験で用いた実験装置の模式図をFig. 1に示す。0.1m \times 0.1m \times 0.02mの銅製のブロックで作成した鋳型を0.02m/sの一定速度で0.08m浸漬し、1秒間保定後、同一の速度で引き上げた。鋳型広面の表面はフライス加工しただけの

平成6年10月19日受付 平成7年2月10日受理 (Received on Oct. 19, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

* 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)

* 2 新日本製鐵(株)大分製鐵所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (現:人事部) (Process Technology Research Laboratories, now Personal Division, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of molten steel used in this study. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al
0.15	0.02	0.40	0.015	0.010	0.025

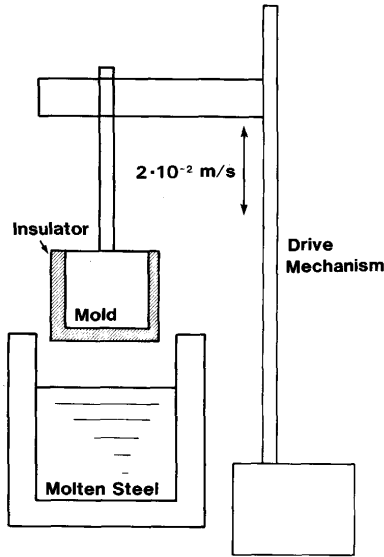


Fig. 1. A schematic view of experimental apparatus.

フラットな面を持つ鑄型Aと、表面加工により表面の粗度を粗くした面を持つ鑄型Bの2水準とした。鑄型Aについては粗さは $5 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下であった。一方の鑄型Bについては田中ら⁷⁾が述べているのと同様に、本実験においてもショットブラスト法にて表面に人為的な凹凸を付与した。その最大粗さは約 $5 \times 10^{-5} \text{m}$ 、ピッチは約 $1 \times 10^{-3} \text{m}$ であり、田中ら⁷⁾とほぼ同一条件とした。ここで、鑄型表面の粗さは接触式表面粗さ形状測定器を使用した。なお、凝固シェルが鑄型全周囲に生成して、収縮時の拘束によりシェルが破断することを防止するために、側面および底面には耐火物を貼り付けた。鑄型表面に付着した凝固シェルを回収し、凝固不均一性を評価し、またその凝固組織を解析した。

一部には鑄型表面での凝固の進行を熱的に把握するために、表面に熱電対を取り付けた鑄型を浸漬する実験も行った。この時使用した鑄型の模式図をFig. 2に示す。熱電対はBタイプ(Pt-6%Rh-Pt-30%Rh)とし、その素線の径を $1.0 \times 10^{-4} \text{m}$ として感度を高めると共に、熱接点の位置を鑄型表面から約 $5.0 \times 10^{-4} \text{m}$ とした。また、感度を高めるために、耐火物製の保護管は用いず、熱接点はアルミナ系の無機コーティング剤を薄く塗布することにより保護した。熱接点の位置は鑄型下端から $4.5 \times 10^{-2} \text{m}$ とした。これから熱接点は溶鋼中には5.5秒間は浸漬されることになる。得られた熱起電力はチャートレコーダーにより記録した。熱電対および記録計全体の系の時定数は別途測定を行なったがそれは0.1秒以下であった。

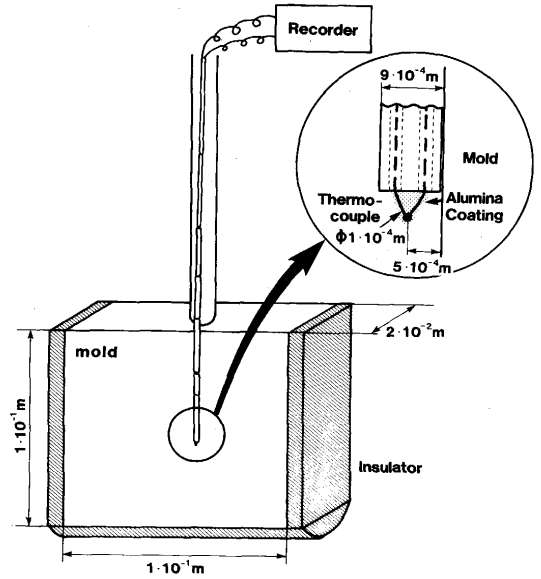


Fig. 2. A schematic view of temperature measurement near a mold surface in dipping test.

得られた凝固シェルはピクリン酸飽和液によって凝固組織を顕出した。また、一部の試料については二次元的な元素のマッピングが可能でCMA[®](Computer-Aided Micro-Analyzer)により凝固組織の観察を行なった。測定にはビーム径を $4 \times 10^{-6} \text{m}$ とし、500点 \times 500点の領域をMnおよびPについて分析を行なった。

3. 実験結果

3.1 凝固シェル厚不均一度

凝固シェルの6秒間浸漬されていた部位の横断面をFig. 3に示す。鑄型Aに付着したシェルは凹凸が顕著であるのに対し、鑄型Bに付着したシェルは凹凸は軽微である。凹凸の程度を定量化するために、凝固シェルの厚みを $5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ 毎に測定し、その標準偏差(σ)をシェル厚の平均値(d)で除した値としてシェル不均一度(ϵ)を算出した。その結果をFig. 4に示すが、鑄型Aに付着したシェルでは ϵ が25%程度であるの

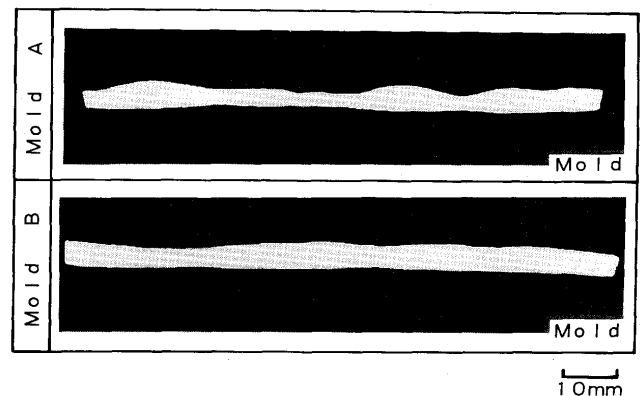


Fig. 3. Transverse cross section of solidified shell.

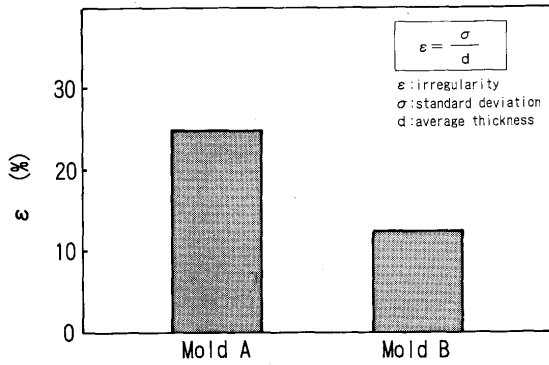


Fig. 4. Irregularity of solidified shell.

に対し、鋳型Bに付着したシェルでは12%と小さいことが特徴である。

3・2 凝固組織

得られた凝固シェルの6秒間浸漬されていた部位の凝固組織をFig. 5に示す。どちらの鋳型に付着したシェルもデンドライトが顕出された。しかし、鋳型Aに付着したシェルには、矢印で示すように、他の部分と比較して凝固組織の顕

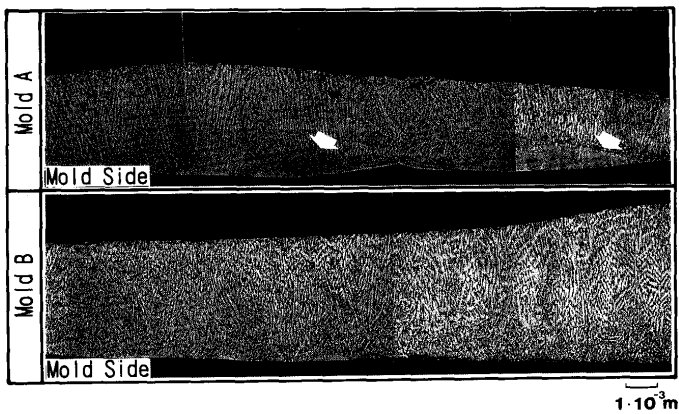


Fig. 5. Optical microscope image (cross section) of solidified structure. The arrows indicate fine solidified structure when the mold A was dipped in the molten steel.

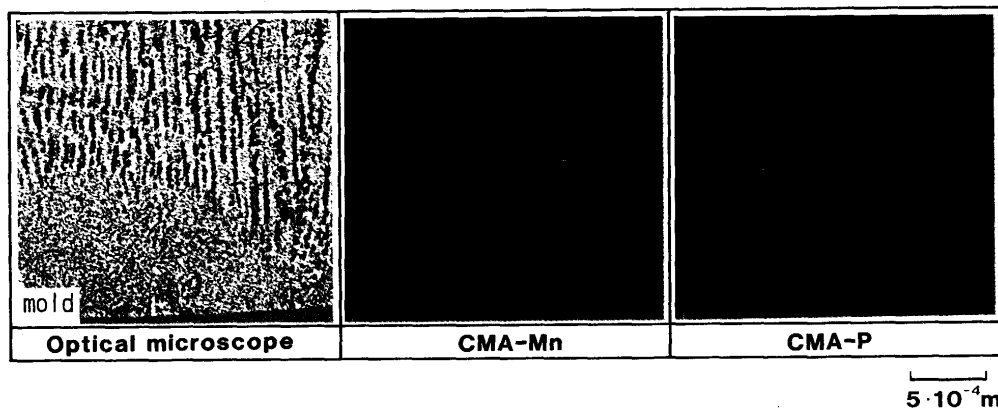


Fig. 6. CMA analysis of fine solidified structure obtained near the mold surface when the mold A was dipped in the molten steel.

出が困難な部位(ここでは微細凝固組織領域と呼ぶ)が存在した。この微細凝固組織領域はシェル厚の厚い部分に対応する傾向が認められる。また、この微細凝固組織領域は半円形状であり、その大きさは場所にもよるが、今回の観察の範囲内では大きいもので鋳型側の径が $8 \cdot 10^{-3} \text{m}$ 、厚みは $1.5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ であった。

一方、鋳型Bに付着したシェルでは今回の観察の範囲内では凝固組織は一様に顕出され、組織的な不均一は認められなかった。

3・3 CMA分析

鋳型Aで得られた微細凝固組織領域の一部を含む横断面のCMA分析によるMnおよびPの分布を示したものがFig. 6である。これらにはピクリン酸飽和液によるデンドライト組織もあわせて示した。

Pの分布から判断する組織とピクリン酸飽和液により顕出した組織とはよく一致し、微細凝固組織領域内ではPはほぼ均一に分布し、これから凝固組織を判定することは困難である。一方、Mnの分布から判断する組織は他と異なっており、微細凝固組織領域内でも凝固組織が認められる。ピクリン酸によるエッチングでは微細凝固組織領域とそれ以外の領域との境界は明瞭であったが、Mnの分布から判断する組織ではデンドライトの方向は同一であり、結晶学的に連続していると判断できる。また同じ図から一次デンドライトアーム間隔を測定すると、微細凝固組織領域内はほぼ $20 \cdot 10^{-6} \text{m}$ であるのに対し、それ以外の部位では $60 \cdot 10^{-6} \text{m}$ であった。

3・4 鋳型近傍の熱履歴の測定

鋳型AおよびBに取り付けた熱電対による温度の経時変化をFig. 7に示す。いずれの鋳型の場合も熱電対が溶鋼中に入ると同時に指示温度が急激に上昇し、その後低下する。低下の際にいずれの鋳型を用いた場合においても一旦最小値をとった後、再度温度が上昇する現象(=リカレッセンス)が認められた。

ここで、リカレッセンスを極小値と極大値との差と定義

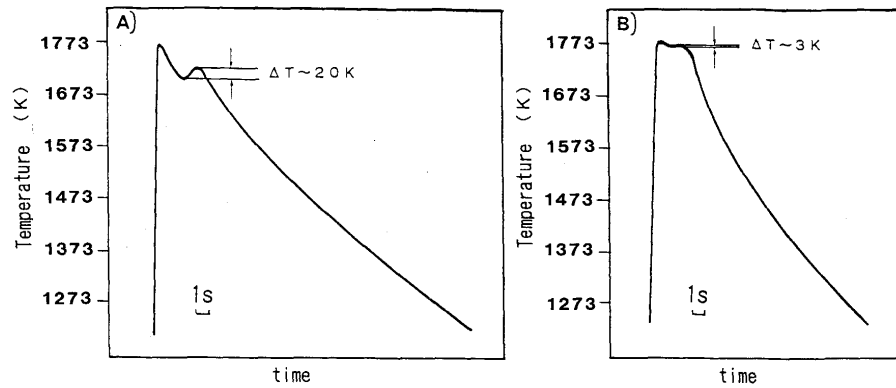


Fig. 7. Thermal history obtained in this study. Recalescences have been clearly observed near the mold.

すると、鋳型Aの場合では20K、鋳型Bの場合では3Kであり、鋳型Aの場合の方が大きい。

鋳型を溶鋼中に浸漬した時に、熱電対は溶鋼の温度(1833±5K)を指示していないため、測定点の平均的な冷却速度は不明であるが、鋳型A、鋳型B共に10~30K/s程度であり、双ロール、単ロール等のいわゆる急冷凝固法で報告されている冷却速度の値に比べて小さい。

4. 検討

4.1 温度計測について

本研究で用いた測温系では大きな熱吸収体である銅製鋳型の近傍に熱電対を設置したため、鋳型を溶鋼中に浸漬した時に溶鋼温度の真値までは達しなかった。しかし、時定数の測定では0.1秒以下であったことから、絶対値は不正確であるものの、相対的な変化については測定できている。したがって今回得られたリカレッセンスの量は過小評価しているものの、核生成に必要な過冷度についての鋳型Aと鋳型Bとの相対的比較はできるものと判断される。

4.2 等軸晶凝固と鋳型表面での凝固とのアナロジー

一般に合金を鋳造した時、鋳塊は表層から、①チル品、②柱状晶、③等軸晶という3つのマクロ的な凝固組織で構成される。中央部に見られる等軸晶の生成メカニズムには種々の説があるが^{9)~12)}、唯一のものではなく、種々の場合があり得ることを示している。ここでは仮に、鋳塊の中央部で核生成、成長して等軸晶が生成するという説に基づいて考察する。なお、筆者らの1人は実験的にこの説によって等軸晶が生ずることを確認している¹³⁾。

中央部の温度と凝固組織の経時変化を模式図に示したものが、Fig. 8である¹⁴⁾。①鋳塊の中央部の温度は時間の経過と共に低下し、その合金の液相線温度を切る。しかし、凝固は起こらず液相のままである。②さらに鋳型壁への抜熱が進むために、温度が低下し、液相線温度との差(過冷度)が大きくなる。③核が発生し、それに伴う潜熱の放出により温度の低下が緩やかになる。④核発生数が激増し、成長

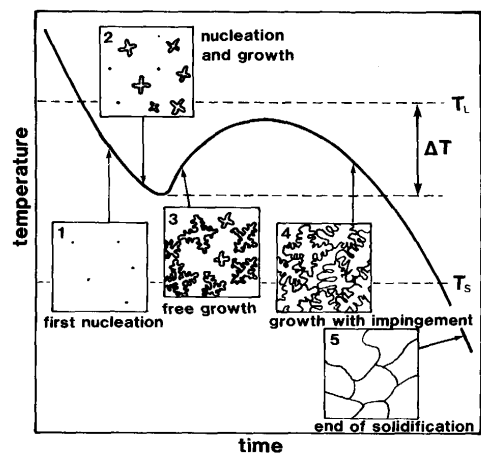


Fig. 8. A schematic cooling curve and corresponding stages of solidification in small volume element. Redrawn referring to (14).

も盛んになるため潜熱の放出も盛んになり、鋳塊の中央部の温度が液相線温度付近にまで回復する。⑤鋳型壁への抜熱が進み成長も進むが、潜熱の放出量が少なくなることから温度が低下する。⑥さらに温度が低下し、凝固が完了する。ここで、③あるいは④でデンドライトが成長するが、固液界面への液相側には負の温度勾配を持っていることが特徴である。液相線温度と③での核発生が開始した温度の差を一般にその系の核生成に必要な過冷度(ΔT)と定義される。

4.1で述べたように、今回の測定系では真の温度は測定できていないが、相対的な変化は記録されている。小さな過冷度の場合にはリカレッセンスにより液相線温度に近い温度にまで回復するので、本研究ではリカレッセンスの量を核生成に必要な過冷度とみなした。

4.3 表面での核生成現象

鋳型Aを浸漬した場合、鋳型表面に生成した凝固シェルには微細凝固組織が得られた。その形態は半球状であること、そして内部の凝固組織は外部と連続していること、が明らかとなった。また、微細凝固組織が得られた場合に核生成のための大きなリカレッセンスが観測された。一方の鋳型

Bを浸漬した場合には、微細組織は得られず、核生成のための過冷度も小さかった。これらの事実を矛盾なく説明するために、4・2で述べた等軸晶の成長様式を参考にして、今回新たに以下のようなモデルを考案した。

Fig. 9に、鋳型浸漬に伴って鋳型近傍での温度場および組織の経時変化を模式的に示した。左側が鋳型であり、溶鋼の液相線温度を一点鎖線で示した。それぞれの時刻での溶鋼中の温度分布を太実線、1ステップ前の温度分布を破線で示している。

まず鋳型Aを浸漬した場合について説明すると、以下のようになる。

①では鋳型の浸漬により鋳型近傍だけ温度が低下する。しかし鋳型の近傍でも液相線温度以上である。②では鋳型への抜熱が進み、鋳型近傍では液相線温度以下となる。しかし核生成は起こらず、変化はない。③ではさらに鋳型への抜熱が進み、鋳型近傍の温度が低下する。過冷量が大きくなり、かつ過冷している領域が広がる。ここでも①、②と同じように鋳型側から溶鋼側へは正の温度勾配がついている。④では鋳型表面で核生成が起こり、潜熱の放出によりリカレンスが起る。図中では固液界面の液相側の温度勾配は正であるように記述しているが、過冷量、物質の熱伝導率などによって負の温度勾配を持ち得る。

一方、鋳型表面での核生成を促進させる目的で粗度を変更した鋳型Bを浸漬した場合は、①、②での現象は鋳型Aと同様であるが、③での比較的小さな過冷度となった時に核生成が起こる。

鋳型A、Bの差異については以下のように考えられる。鋳型Aでは表面での核生成が生じにくく、核生成のための過冷

度が大きくなった。それに対し、鋳型Bでは粗度を粗くしたために表面での核生成が比較的し易く、核生成のための過冷度が小さくなった。粗度が粗い場合に核生成が容易となる理由は必ずしも明瞭ではないが、次の2つの可能性が考えられる。①凹部に溶鋼が濡れて入る場合は、その部位で負の曲率を持つことになり、Gibbs-Thomson効果によって融点が上昇し、同一条件下では凝固の駆動力は大きくなる。②凸部で溶鋼が触れる場合は、抜熱が局部的に進むことからそこで凝固が進行する。しかし今回の研究からはいずれのメカニズムが有力であるかについての詳細なデータは得られなかった。

今回の研究で示したリカレンスは厳密な意味での核生成に要する過冷度ではないが、リカレンスとして鋳型Aでは20K、鋳型Bでは3Kが検出され、鋳型Aの方がリカレンスの量が大きかった。このことは以上のように表面での核生成の容易さで説明できる。

また、鋳型Aで得られた凝固シェルの凝固組織にはFig. 5に示したようなエッチングされにくい、半球状の微細凝固組織が見られたのに対し、鋳型Bではこのような組織は見られなかった。この組織は核生成時の過冷度が大きかったため、過冷液相中を大きな速度で成長したことにより微細な組織になったものと考えられる。また、微細凝固組織領域の形状は鋳型に沿って過冷領域があり、鋳型に近いほど過冷量が大きいこと、鋳型表面上の1点で核発生して急速に成長することから、半球状になったものと説明できる。さらにその大きさは過冷領域と一致すると思われ、急速に成長した部分と、シェル内の伝熱律速となって比較的ゆっくり成長した部分で明瞭な差が見られたものと推定される。微細凝固組織の部分は、①他の部分よりも早く固相になったと考えられること、そして②その部位で鋳型に対して凸にそるため、周囲の凝固をさらに遅らせること、の2つの理由からその部位で相対的に板厚が厚くなったものと考えられる。

Al-8mass%Fe合金において、ガン法、単ロール法などの急冷凝固法では、チル板側に半球状の、エッチングに対する感度の異なる相が存在することが報告されている^{15)~17)}。この相は α -Alであり、平衡状態図上では Al_3Fe が晶出するが、急冷に伴う過冷により、晶出したものと説明されている。今回のように、溶鋼を用い、その中に銅ブロックを浸漬させる程度の冷却条件でも表面での核生成が容易でない場合には同様の凝固組織が得られる。ただし、前述のように相の連続性等を考慮に入れると今回の条件では非定常相の晶出はなかったものと考えられる。

一方の鋳型Bでは核生成が容易であり、核生成のための過冷度が小さく、結果として急速に成長することがなかったため、微細凝固組織は見られず一様のデンドライト組織が見られたものと考えられる。

鋳型Aでの微細凝固組織領域内ではMnのマイクロ偏析はデ

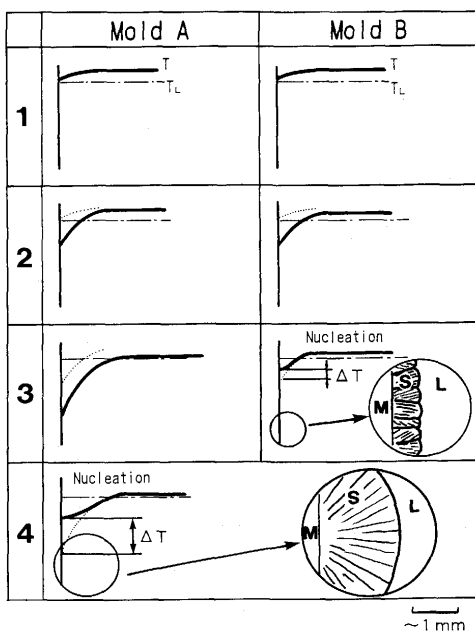


Fig. 9. Schematic drawing of thermal field and nucleation/growth near the mold surface. M: mold, S: solid, L: liquid, T: temperature profile, T_L : liquidus temperature

ンドライト間に見られたが、Pについては検出できなかった。これについては次のような2つの仮説が考えられる。

(1) Pの固相内での拡散係数が大きいこと、一次デンドライトアーム間隔が小さかったことにより、凝固後の固相内拡散によりマイクロ偏析が消失した。

(2) 大きな過冷液相中を急速に成長するため、Azizのモデル¹⁸⁾にあるように、分配係数、液相線温度勾配が変化する。Mnは微細凝固組織領域内での凝固条件で大きな変化はないが、Pについては特に分配係数が影響を受け、1に近い値となることによって凝固時のマイクロ偏析が小さくなる。

これらいずれの仮説によっても、従来のマイクロ偏析モデル¹⁹⁾ではその解析は不十分であり、鈴木²⁰⁾が試みているような鑄型表面で伝熱-デンドライト成長モデルとマイクロ偏析モデルを連成させて解析を進める必要があろう。

5. 結言

2種類の表面状態の鑄型を溶鋼中に浸漬させる実験を行ない、以下のことが明らかとなった。

①表面が平滑な鑄型Aを浸漬した場合には、以下の3点の特徴がある。

(1) 凝固組織の明らかではない微細凝固組織が得られたこと。

(2) その形態は半球状であり、凝固シェルの厚い部分と対応すること。

(3) $\phi 1.0 \cdot 10^{-4} \text{m}$ の極細の熱電対により20Kの大きなリカレンスが観測されたこと。

②表面が粗い鑄型Bを浸漬した場合には、以下の2点の特徴がある。

(1) 凝固組織は一樣であり、厚みのほぼ均一な凝固シェルが得られたこと。

(2) 熱電対による観測で、3Kの比較的小さなリカレンスが観測されたこと。

③以上の実験事実を矛盾なく説明するために、表面での核生成の容易さを考慮した、凝固モデルを提案した。

文 献

- 1) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1672
- 2) 佐伯 毅, 大口 滋, 溝口庄三, 山本利樹, 三隅秀幸, 常岡 聡: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1773
- 3) 松宮 徹, 佐伯 毅, 田中 純, 有吉敏彦: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1782
- 4) 例えば, 河野拓夫, 島 孝次, 桑原達朗, 溝口庄三, 山本利樹, 三隅秀幸, 常岡 聡: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1764
- 5) 杉谷泰夫, 中村正宣, 渡部忠男: 鉄と鋼, **67** (1981), 1508
- 6) 中井 健, 坂下 勉, 橋尾守規, 川崎守夫, 中島敬治, 杉谷泰夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p.498
- 7) 田中俊一, 塗 嘉夫, 江頭武二, 有馬良二, 大橋徹郎: 鉄と鋼, **68** (1982), p.S159
- 8) 田口 勇, 浜田広樹, 釜 三夫: 日本金属学会秋期講演概要, (1981, 10月), p.89
- 9) W.C.Winegard and B.Chalmers: Trans. ASM, **46** (1954), p.1214
- 10) A.Ohno, T.Motegi and H.Soda: Trans. ISIJ, **11** (1971), p.18
- 11) R.T.Southin: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p.220
- 12) K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward III: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p.149
- 13) 江阪久雄, 嶋田利生, 溝口庄三, 梶岡博幸: 日本金属学会誌, **54** (1990), p.1099
- 14) M.Rappaz: International Materials Rev., **34** (1989), p.93
- 15) H.Jones: Mater. Sci. Eng., **5** (1969/70), p.1
- 16) H.Jones: Mater. Sci. Eng., **65** (1984), p.145
- 17) 竹下晋正: 日本金属学会誌, **55** (1991), p.211
- 18) M.J.Aziz: Appl. Phys., **53** (1982), p.1158
- 19) 例えば, T.Matsumiya, H.Kajioka, S.Mizoguchi, Y.Ueshima and H.Esaka: Trans. ISIJ, **24** (1984), p.873
- 20) 鈴木俊夫: 第8回鉄鋼の初期凝固研究部会資料, (1993) 11月