

鋼の急冷初期凝固に及ぼす鑄型表面形状および熱拡散の影響

宮寄 雅文*・山村 英明*・大橋 渡*・松宮 徹*²

Influence of Substrate Surface Morphology and Thermal Diffusion on Initial Stage of Rapid Solidification for Steel

Masafumi MIYAZAKI, Hideaki YAMAMURA, Wataru OHASHI and Toru MATSUMIYA

Synopsis : Influence of the surface characteristics of metallic substrate on the formation of initial solidification structure of steel was experimentally studied using AISI 304 stainless steel and the surface treated copper plates. The molten steel was dropped onto the copper substrate with or without surface undulation at the room temperature or heated to 673K, respectively. The other substrates had dimples machined by shot blasting or Rockwell hardness tester. The solidification structure and the dendrite arm spacing were analyzed on each solidified shell, and heat flux across the molten steel and the substrate was evaluated with the measured substrate temperature. It was found that the roughness of the substrate surface in a range of 10–16 μm had little influence on the heat transfer. The dendrite convergent spot (DCS) was evaluated by the direction of the primary dendrite arms near the surface. DCSs were appeared at 0.2–0.5 mm intervals on the flat substrate, and the interval of DCSs was broadened as increasing the substrate temperature. DCSs were appeared on the ridge of the dimples of the substrate, and another DCS was appeared between the pair of dimples when the distance of ridges exceeded 0.5 mm. Mechanism of DCS formation on the flat substrate was discussed. Furthermore, the influence of thermal diffusion during initial rapid solidification on the intervals of DCSs was evaluated.

Key words : initial solidification; heat transfer; rapid cooling; stainless steel.

1. 緒言

溶鋼が鑄型やモールドフラックスなどの抜熱源に接触して凝固を開始する初期凝固の際に、核生成開始点やデンドライト成長を均一化し、凝固後の伝熱を均一化することは、割れ防止や品質均質化のために重要な課題である。鋼の初期凝固時における組織不均一性の発生要因として凝固シェル収縮の影響が報告されている。GRILLら¹⁾や杉谷ら²⁾は0.10~0.18%炭素鋼について凝固直後の δ/γ 変態に伴う収縮によって凝固シェルが反り返り、鑄型から部分的に浮き上がることによって伝熱が不均一化すると報告した。松宮ら³⁾は鑄型表面疵と鑄片表面割れの関係を調査するため、鑄型表面の熱伝達の不均一を考慮した数値解析を行い、凝固が遅れた場合、凝固シェルの熱収縮および δ/γ 変態時の応力によって反り返り、凝固遅れを助長することを示した。溝口ら⁴⁾は凝固シェルの浮き上がりによる伝熱抵抗の増加を考慮した凝固シェル成長の数値解析を行い、凝固開始後2~3s以内は鑄型と凝固シェル間の界面熱抵抗が伝熱を支配することを示した。Todorokiら⁵⁾は溶融したFeおよびAlをCu基板に滴下して溶融金属、凝固シェルおよび鑄型間の熱伝達を調査し、溶融金属と鑄型表面との接触が伝熱を律速するが、接触開始後0.2~0.4sで凝固収縮等による

ガスギャップ生成により熱流束が低下すると報告した。

また、鋼の初期凝固不均一性の防止対策として、あらかじめ鑄型表面に規則的で小さな伝熱の不均一を与えることにより、過剰な伝熱の不均一を緩和する方法が報告されている。村上ら⁶⁾は垂包晶鋼の連続鑄造において、鑄型表層部の格子状の人工溝は凝固シェルの不均一を緩和することを示した。Biratら⁷⁾は鑄型表面粗度の調節により鑄片表面の皺が軽減することを示した。Grosjeanら⁸⁾は鑄型表面に深さ数10 μm の粗度を与えることにより熱流束が低減し、鑄片表面割れが減少し、凝固シェル厚の偏差が改善されることを示した。

一方、初期凝固形態に関する研究として、鑄片表面から放射状に成長した1次デンドライト群を凝固核発生点と考えると、鑄型の表面形状や伝熱と凝固核発生密度とを対応づけた報告がある。Biloniら⁹⁾やPratesら¹⁰⁾あるいは西ら^{11,12)}はAl-Cu合金やPb-Sn合金を熱伝導や表面粗度の異なるチル上で凝固させる実験を行った結果、鑄型表面の凸部にプリデンドライトやディスク状の組織が観察され、鑄型表面粗度の減少に伴って熱流束が増加し、ディスク状組織が増加し、チル晶が微細化すると報告した。またディスク状組織の形成について、鑄型表面の微小突起部に溶融金属が接触して選択的に核生成する機構を推定した。Strezovと

平成19年5月28日受付 平成19年8月17日受理 (Received on May 28, 2007; Accepted on Aug. 17, 2007)

* 新日本製鐵(株)技術開発本部 (Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futsu Chiba 293-8511)

*2 新日本製鐵(株) (Nippon Steel Corporation)

Herbertson¹³⁾ は表面に溝を付けた鋳型をステンレス溶鋼に浸漬する実験を行い、鋳型表面の粗度が小さくなると凝固核発生頻度が増加して鋳片のデンドライト成長起点が緻密になるとともに、凝固初期の鋳型への熱流束が増加すると報告した。水上ら^{14,15)} は鋳型表面にステンレス溶鋼を滴下し凝固させ、光センサーによって鋳片の表面温度を測定する実験を行い、急冷初期凝固試料の表面での過冷却現象やセル状組織の形成を明らかにし、また銅鋳型の表面粗度を #80 から #2000 と細かくすると過冷却が増加し、凝固冷却速度が増加することを示した。梶谷ら¹⁶⁾ は炭素含有量の異なる溶鋼への鋳型浸漬実験を行い、凝固後 0.5 s で凝固シェルが変形する前に凝固シェル厚の不均一が発生するとし、1次デンドライト群の幅と古典的核生成理論による核発生頻度とを関連付けて、初期凝固の不均一は核発生密度の差によると推定した。

以上の従来報告から、初期凝固時の組織不均一について次のように考えられる。まず、表面に凹凸を有する鋳型に溶鋼が接触すると、凝固核生成の発生時期の不均一や核生成密度分布の不均一が発生し、次に凝固収縮や変態が起こる。このとき、先に凝固核が生成した部分は早い時点で収縮し変態して鋳型に密接する一方、凝固核生成が遅れた部分は相対的に鋳型から浮き上がって抜熱不良となる。これにより伝熱不均一が助長され、凝固不均一に至ると思われる。したがって、初期凝固を均一化するためには凝固の初期段階で核生成の発生時期と密度分布を均一化することが必要であり、そのためには鋳型表面粗度を最適化することが最大の要点のひとつと言える。しかし、核生成から初期凝固組織形成に至る過程や1次デンドライト群の形成機構について未解明な点が残されており、初期凝固組織最適化についての鋳型表面粗度の技術指針は十分でないと思われる。そこで本研究では初期凝固を均一に制御する因子を明らかにすることを目的として、ショットブラストにより種々の表面粗度を付与した鋳型に溶鋼を滴下して凝固初期の伝熱を調査すると共に、表面を鏡面研磨した鋳型および表面上に種々の半球凹部を付与した鋳型を用いて溶鋼を滴下して初期凝固シェル組織の1次デンドライトと鋳型の表面形状および温度との関連を調査し、凝固初期組織形成過程に及ぼす凝固核発生、鋳型伝熱、凝固シェル成長等の影響について評価を試みた。

2. 実験方法

溶解試料は市販の AISI304 鋼 (0.05mass%C–1.0mass%Mn–0.6mass%Si–0.005mass%S–9.0mass%Ni–18.5mass%Cr) を 3 g の小塊に切断してアセトンで洗浄して用いた。水上ら¹⁴⁾ の実験装置を参照して作成した実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は液滴滴下部、凝固冷却部、および測温部から構成され、前 2 者はチャンバー内に設置される。実験はまず、

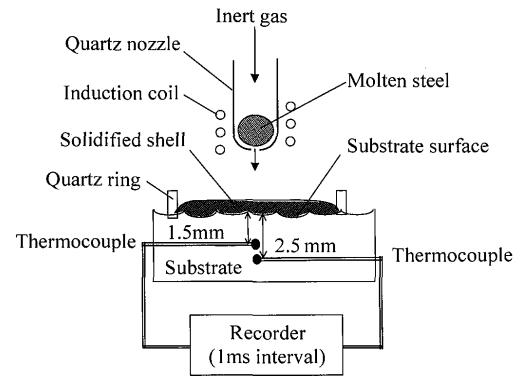


Fig. 1. Schematic view of experimental setup.

チャンパー内を真空置換したのち不活性ガス雰囲気とし、続いて管底に直径 0.5 mm の孔を設けた石英製の試験管内に予め挿入した 3 g の溶解試料を高周波溶解コイルにより 1823 K まで加熱し溶解させた。その後直ちに管内を不活性ガスで大気圧より 0.01 MPa 加圧して、溶鋼を試験管の 30 mm 下に設置した室温の銅板（以下、鋳型と記載する）上に滴下させ凝固させた。

溶鋼を滴下した鋳型の表面にはあらかじめ以下に述べる 3 通りの加工を施した。まず、表面にショットブラストにより平均粗さ (Ra) で 10~16 μm 深さの凹凸を付えた鋳型を用いた。鋳型内に 2 本の熱電対を埋め込んで温度を測定し、後述の方法により鋳型表面近傍の熱流束を評価した。なお、鋳型内での垂直方向の温度変化を測定できるように、2 本の熱電対の先端位置は鋳型表面に垂直な軸上に正確に一致させた。次に、Ra が 0.2 μm 以下となるように表面を鏡面に研磨した鋳型を用い、溶鋼を滴下し凝固させ、断面を硝酸電解エッチングして凝固組織を調査した。さらに、鏡面研磨した鋳型の表面にロックウェル B スケール硬度計で 5 kg 荷重を掛けて直径 0.5 mm の半球形の圧痕を 2 個つけた鋳型を作製し、圧痕上に溶鋼を滴下し凝固させた。圧痕の間隔は 0 mm から 0.85 mm の間で変化させた。以上の実験では常温の鋳型に溶鋼を滴下したが、次いで初期凝固の伝熱状態を変化させる目的で、鏡面研磨した鋳型を高周波溶解コイルに 5 mm まで近づけて、鋳型の表面を 673 K に加熱して溶鋼を滴下する実験を行った。

鋳型表面近傍の熱流束は以下の方法により評価した。Fig. 2 に示すように鋳型表面からの深さ (d) が 1.5 mm および 2.5 mm の位置に埋め込んだ径 0.2 mm の無被覆 CA 熱電対により、溶鋼の滴下時に 1 ms 間隔 (dt) で鋳型温度を測定した。鋳型表面温度 (T_{sub}) と深さ 1.5 mm 位置の温度 (T_1)、および深さ 1.5 mm 温度 (T_1) と深さ 2.5 mm 位置の温度 (T_2) の各 2 点間での温度勾配は直線と近似し、式 (1) に示した一次元の差分形非常熱伝導方程式により、 dT_1/dt , T_1 および T_2 の実測値から鋳型表面の温度 (T_{sub}) を求めた。さらに、 T_{sub} , T_1 および鋳型表面の熱伝導率により、式 (2) から鋳型表面の熱流束 (q_{in}) を求めた。

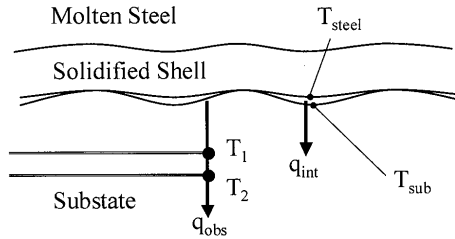


Fig. 2. Schematic view of temperature measurement of substrate.

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta t} = \frac{K}{\rho C_p} \cdot \frac{1}{\Delta x} \left[\left(\frac{T_{\text{sub}} - T_1}{\Delta x} \right) - \left(\frac{T_1 - T_2}{\Delta x} \right) \right] \dots\dots\dots (1)$$

$$q_{\text{int}} = K \cdot \left(\frac{T_{\text{sub}} - T_1}{\Delta x} \right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 T_1 および T_2 はそれぞれ鋳型表面から深さ 1.5 mm および 2.5 mm での温度 [K]、 t は時間 [s]、 dt は時間ステップ (=1 [ms])、 K は鋳型の熱伝導率 [W/(m·K)]、 ρ は鋳型の密度 [kg/m³]、 C_p は鋳型の比熱 [J/(kg·K)]、 x は鋳型厚さ方向の距離 [m] を表す。得られた鋳片の断面を研磨し硝酸電解エッチングし、凝固組織を観察した。さらにデンドライト 2 次アーム間隔を測定し、江阪ら¹⁷⁾により報告されているステンレス鋼の凝固冷却速度と組織に関する関係式により凝固冷却速度を評価した。

3. 実験結果

3.1 鋳型熱流束に及ぼす鋳型表面粗度の影響

Fig. 3 に、ショットブラスト加工により $Ra=10\sim 16\ \mu\text{m}$ の粗度を与えた鋳型の表面に滴下して凝固させた場合の、鋳片の凝固冷却速度と鋳型表面熱流束との関係を示す。なお、凝固冷却速度は鋳型表面から $200\ \mu\text{m}$ の深さにおけるデンドライト 2 次アーム間隔から、また鋳型表面熱流束は鋳型の温度測定により換算した。熱流束は $1\sim 5\times 10^6\ \text{W/m}^2$ の範囲にあり、この熱流束に対して凝固冷却速度は数百 K/s であり、鋳型への熱流束の増加に対応して鋳片の凝固冷却速度が増加する傾向にあった。また Fig. 4 に、鋳型表面粗度 (Ra) と熱流束の関係を示す。 Ra の増加と共に熱流束が上昇する傾向が見られるが、ばらつきも大きく、本実験での $Ra(10\sim 16\ \mu\text{m})$ の範囲での鋳型表面粗度と熱流束との間に明確な相関は認められなかった。

3.2 鋳型表面の凹部リッジ間隔が凝固組織に及ぼす影響

滴下により得られた鋳片の形状は、鋳型との接触面で直径約 10 mm、高さが数 mm の球冠状であった。鋳型表面粗度 (Ra) を $0.2\ \mu\text{m}$ 以下に鏡面研磨して溶鋼を滴下した場合、鋳片の表面には凹みや皺がなく、また鋳片の表面は粗度 $1\ \mu\text{m}$ 以下と平坦であり、鋳片表面と鋳型表面の密着は良好であった。鋳片表面から $50\ \mu\text{m}$ 深さの鋳片表面に対

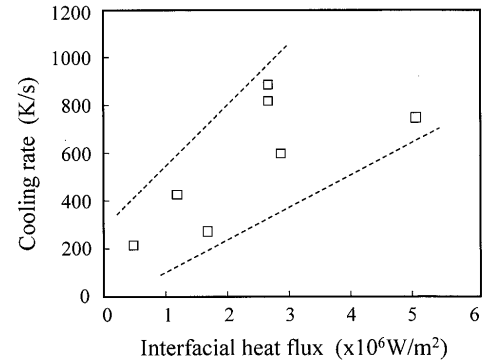


Fig. 3. Relationship between heat flux at the interface of metal and substrate and cooling rate of solidified shell at $200\ \mu\text{m}$ below the surface.

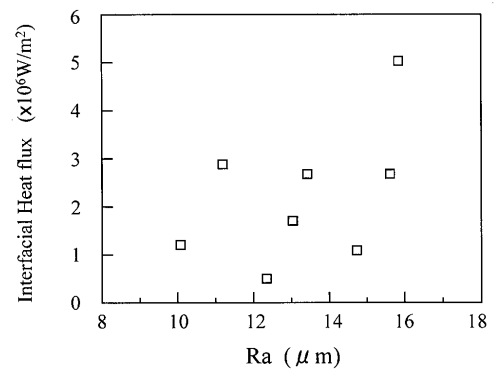


Fig. 4. Relationship between roughness (Ra) of the substrate surface and heat flux at the interface of metal and substrate.

する平行断面の組織を Fig. 5 に示したが、全体的には Fig. 5(a) に黒い点で表されるように 1 次デンドライトの主軸を直角に切った形態を示し、その間隔は全面で比較的一定であった。しかし組織の一部には斜め方向に成長したと思われる細長い形態のデンドライトも存在し、それらは黒矢印の付近から放射状に伸びたように見受けられた。また、平行断面の結晶粒径を個々に調査し、アスペクト比が 4 以上のものを Fig. 5(b) に着色して示したが、結晶粒の長軸が収束する傾向が見られ、その位置は上述のデンドライトの集中する範囲に一致した。さらに、水平断面で観察されたデンドライトの集中する範囲のうち、隣接した 2ヶ所を含む垂直断面を調査したが、デンドライトの集中した範囲から鋳片表面側と反対方向へ 2 方向以上異なる方向へ放射状に伸びた複数の 1 次デンドライト束が観察された。次に、鋳片表面に対する垂直断面の組織を Fig. 6(a) に示す。鋳片表面側から 1 次デンドライトが放射状に伸びた部分が複数箇所観察され、その位置を Fig. 6(a) 中に白矢印で示したが、この組織形態は上述の垂直断面で調査した組織形態と類似しており、鋳片表面の数十 μm にわたる範囲から 1 次デンドライト束が放射状に伸びているものと判断された。以後、このような 1 次デンドライト束の収束箇所をデンドライト集中点 (Dendrite convergent spot: DCS) と呼ぶこととする。

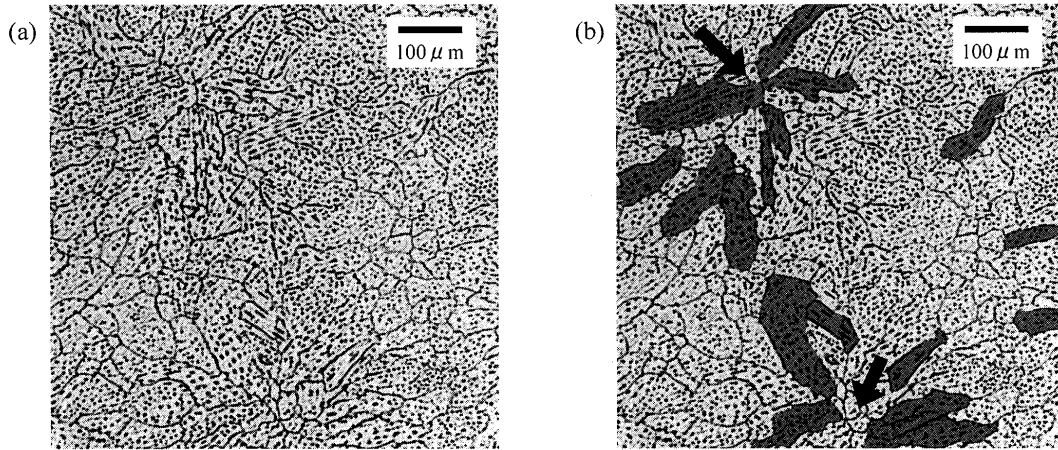


Fig. 5. Microstructure at horizontal cross section from 50 μm under the surface of the solidified steel on the flat substrate (a) and the grains colored in the gray which aspect ratio is four or more (b).

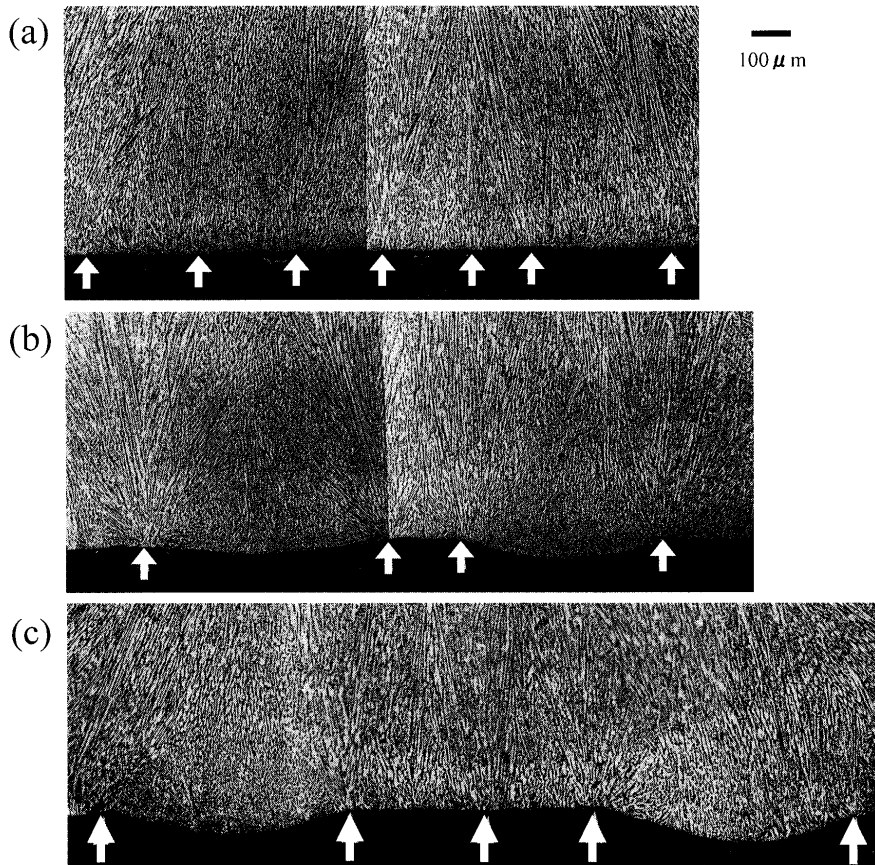


Fig. 6. Microstructure of the solidified steel on the flat substrate (a), on the substrate with separated dimples of 100 μm distance (b) and on the substrate with isolated dimples of 500 μm distance (c). White triangles indicate the convergent spots of primary dendrites.

なお、鋳片の垂直断面組織を3ヶ所とってデンドライト集中点の間隔を調査したところ、水平断面でのデンドライト集中点の隣接間隔とほぼ等しくなった。さらに、デンドライト集中点は垂直断面でより明確に判別できたことから、デンドライト集中点の間隔は鋳片の垂直断面を3ヶ所調査して求めた。なお、間隔の広いものは隣接したデンドライト集中点でない可能性があるが、Fig. 6(a) に示した場合でデンドライト集中点の間隔は0.2~0.5 mmとなり、最大間

隔は最小間隔の3倍を超えなかったため、デンドライト集中点の平均間隔として全測定値を平均した値で評価した。

次に Fig. 6(b) および (c) に、間隔を変えて2個の圧痕を付けた鋳型に滴下し凝固させた試料について圧痕の頂点を通る垂直断面組織を示した。鋳型表面の圧痕に対応する部分の鋳片表面は下に凸になっており、鋳型の形状が転写されており、転写内の鋳片表面からデンドライト1次アームが成長していたが、圧痕内には1次デンドライト集中点は

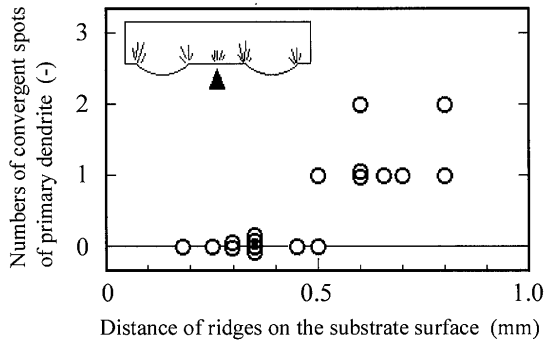


Fig. 7. Relationship between distance of ridges on the substrate surface and numbers of convergent spots of primary dendrites of the solidified steel at the flat region between two adjacent ridges.

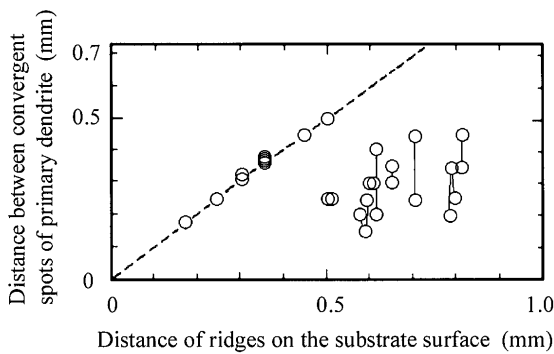


Fig. 8. Relationship between the distance of ridges on the substrate surface and the distance of convergent spots of primary dendrites.

認められなかった。一方、圧痕のリッジ部には白矢印で示すように明瞭なデンドライト束の集中が観察され、これは凝固核生成点を示すものと見られた。2個の圧痕が0.1mmと近接した場合を Fig. 6(b) に示したが、各圧痕のリッジ部に凝固核生成点が観察された。また圧痕が0.5mmに離れた場合を Fig. 6(c) に示したが、各圧痕のリッジ部に凝固核生成点が見られ、その間の白矢印で示した位置にデンドライト集中点が観察された。

Fig. 7 にリッジの間隔とリッジ間のデンドライト集中点数との関係を示す。リッジの間隔が0.5mm未満の場合はリッジ間にデンドライト集中点は認められなかったが、リッジの間隔が0.5mm以上の場合はリッジ間に1個以上のデンドライト集中点が観察された。Fig. 8 にリッジの間隔とリッジ間のデンドライト集中点の間隔との関係を示す。リッジ間隔が0.5mm以下で、リッジ間にデンドライト集中点がない場合には、鋳型圧痕のリッジ間隔と凝固核生成点の間隔は一致したが、鋳型圧痕のリッジ間隔が0.5mmを超えるとリッジ間にデンドライト集中点が発生し、リッジの間隔よりデンドライト集中点の間隔が短かった。このとき、リッジとデンドライト集中点の間隔、あるいはデンドライト集中点同士の間隔は0.2~0.5mmの範囲内であり、鋳型表面が平坦な場合のデンドライト集中点間

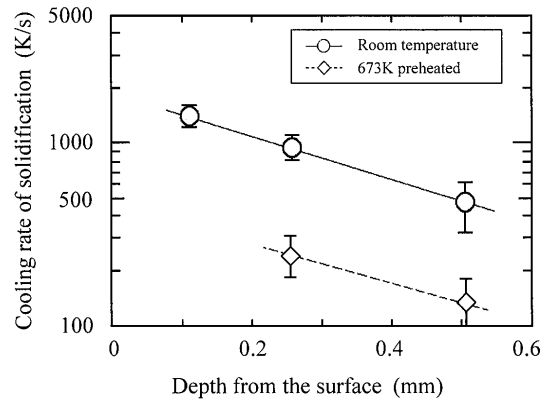


Fig. 9. Depth profile of cooling rate of solidification with/without heating of the substrate.

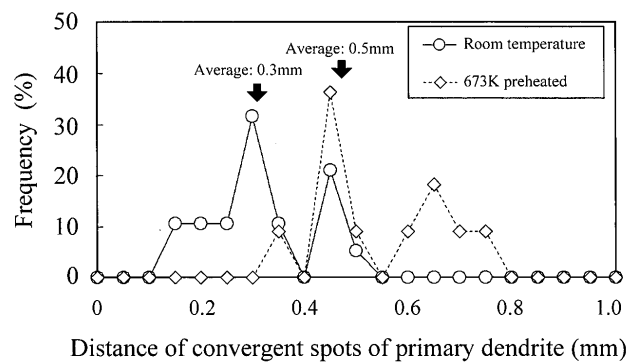


Fig. 10. Frequency of distance of convergent spots with/without heating of the substrate.

隔のばらつき範囲と一致した。

すなわち、鋳型表面にリッジ部がある場合はリッジ部が凝固核生成の起点となるが、鋳型表面が平坦な場合はデンドライト集中点が0.2~0.5mmの間隔で観察され、リッジ部の間隔が0.5mmを超えるとリッジ部の凝固核生成点以外にデンドライト集中点が観察され、その間隔は0.2~0.5mmとなった。

3.3 鋳型表面温度が凝固組織に及ぼす影響

鋳型が常温の場合および鋳型表面を加熱した場合の各試料について、デンドライトアーム間隔から換算した凝固冷却速度を Fig. 9 に示す。鋳型表面から250μmの位置において、常温鋳型試料の凝固冷却速度は1000K/sであったが、加熱鋳型試料では250K/sであり、鋳型表面の加熱に伴い凝固冷却速度は約1/4に減少した。

常温鋳型試料と加熱鋳型試料それぞれの垂直断面からデンドライト集中点間隔の発生頻度分布を調査した結果を Fig.10 に、また、鋳片表面から250μmでの凝固冷却速度とデンドライト集中点間隔の関係を Fig.11 に示す。常温鋳型試料ではデンドライト集中点間隔は0.2~0.5mmの範囲にばらつき、その平均値は0.3mmであった。一方、加熱鋳型試料では凝固冷却速度が1/4に低下し、デンドライト集中点間隔は0.3mmから0.8mmの範囲にばらつき、その平均値は0.5mmであり、鋳型の加熱に伴って凝固冷却

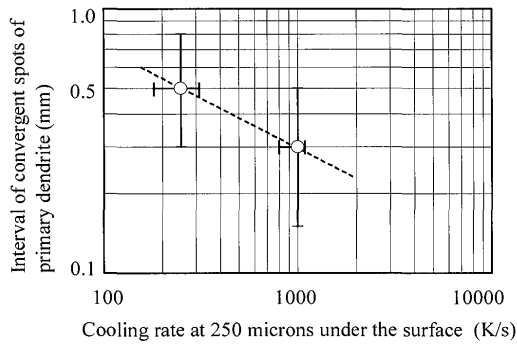


Fig. 11. Relationship between cooling rate during the initial solidification and mean interval of convergent spots of primary dendrite.

速度が1/4に低下し、デンドライト集中点の平均間隔が1.7倍に広がった。

4. 考察

4.1 凝固核生成と伝熱に及ぼす鋳型表面形状の影響

初期凝固組織と鋳型表面形状の関係について、StrezovとHerbertson¹³⁾が鋳型表面に深さ0.15~30 μmの溝を付けた鋳型を用い、鋳型表面での核生成の際の鋳型熱流束は鋳型表面溝の深さが浅いほど増加し、かつ核生成密度が増加すると報告した。しかし本実験では鋳型表面のRaを10~16 μmとした場合、Fig. 4に示すように、Raと熱流束との間に明確な相関関係は見出せず、鋳型表面粗度が凝固核生成の発生密度を変化させ熱流束を決定する主たる要因ではないと考えられる。しかし、鋳型表面に鋭利なリッジ部を持つ直径0.5mmの凹みを設けた場合には、リッジ部にデンドライトが集中していたことから、リッジ部は核生成に影響を及ぼすものと思われる。

4.2 初期凝固組織の形成過程

放射状デンドライト形態の生成機構として、局所的な選択的核生成あるいは熱流の集中による影響が報告されており、これらは鋳型表面の凸突出部が核生成起点や伝熱集中点として作用することによると推定されている⁸⁻¹³⁾。なかでも、金属種が本実験と異なるが、Pratesら¹⁰⁾はrms鋳型粗度が6 μmから0.02 μmの範囲内でディスク密度の増加を示した。一方、西ら¹²⁾は同様の実験を行い、ディスク密度に対して1.2 μm以下の鋳型表面粗度が影響しない結果を示した。本実験では粗度0.2 μmの鏡面鋳型を用いたが、この微小な鋳型表面粗度が凝固核生成に及ぼす影響は十分明確ではない。また、梶谷ら¹⁶⁾は、凝固核生成の早い部分が選択的に凝固収縮し、凝固が遅れた部分が鋳型から離れるため、冷却・凝固速度に差が生じて、デンドライトが放射状に成長すると説明したが、本実験鋳片にはデンドライト集中点に対応した皺や凹凸が確認されなかったことから、この機構がデンドライト集中点形成の主要因でないと考えた。よって、デンドライト集中点の生成は従来提

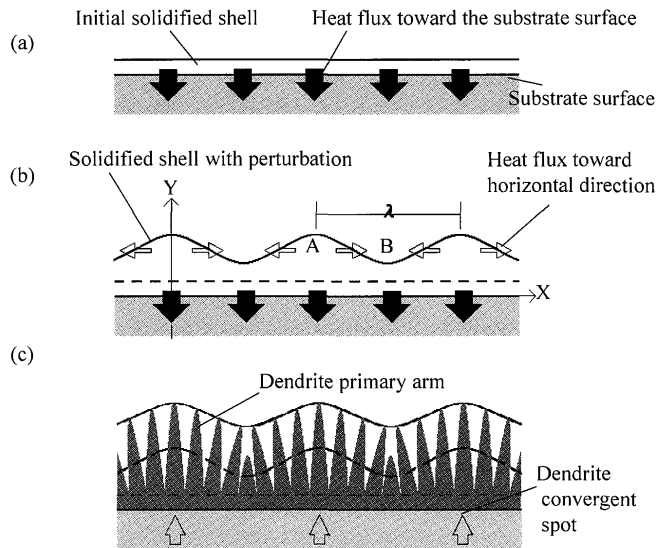


Fig. 12. Schematic representation of the perturbation in the initial solidification front: Before perturbation (a), after perturbation (b) and dendrite growth induced by the perturbation (c).

唱された鋳型表面の凸突出部による影響と異なると考えられた。

デンドライト集中点の形成機構の一つとして、鋳型表面での不均質核生成密度が関与した可能性について考察した。水上ら¹⁴⁾はFe-18Cr-8Ni溶鋼を鋳型表面に滴下した場合の凝固冷却速度と過冷度の間に次の関係を示した。ここで、 ΔT は過冷度 [K], R_c は凝固冷却速度 [K/s]を示す。

$$\Delta T = 0.006 \cdot R_c + 20 \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 9の結果より、鋳片表面での凝固冷却速度は、常温鋳型で2000K/s、加熱鋳型で500K/sと見積もられ、(3)式により過冷度はそれぞれ32Kおよび23Kと推定される。古典的核生成理論による核生成頻度は過冷度 ΔT について $\exp(-1/\Delta T^2)$ に比例する相関を示すが、これにより常温鋳型と加熱鋳型での核生成頻度の差を推定すると、その差は1%程度であり、常温鋳型と加熱鋳型でのデンドライト集中点の間隔の差を核生成密度だけで説明するには不十分と考えられる。ただし、凝固速度が遅い場合はデンドライト成長が競合し、その効果が相乗して、結果としてデンドライト集中点が粗となった可能性は考えられる。

次に、凝固核生成密度の差に依らずにデンドライト集中点が生じた可能性について、デンドライト先端位置の揺らぎと伝熱の面から考察した。Fig.12に模式的に示すように、凝固核生成が均一に起こり、かつ鋳型と凝固シェル間の熱伝達が鋳型面上で均一な状態を想定し、何らかの要因によりデンドライト先端位置が揺らいで、初期凝固シェル厚が不均一になったときの凝固シェル成長の不安定性について考察した。なお、簡略化のため鋳型に垂直な2次元断面での伝熱を想定した。

まず Fig.12(a)は、鋳型表面と凝固シェルとの接触が均

一で、均一な厚さの初期凝固シェルが形成された状態を表し、鋳型表面の水平方向をX軸、垂直方向をY軸とした。図中の黒矢印の大きさで示した通り、鋳型への熱流束は均一とした。このとき、凝固シェル内の熱伝導方程式を(4)式に示す。ここで、 ρ は密度 [kg/m³], C_p は比熱 [J/(kg·K)], L は凝固潜熱 [J/kg], f_s は固相体積分率, K は熱伝導率 [W/(m·K)], T は温度 [K], t は時間 [s]を示す。なお単純化のため物性値の温度依存性は無視した。

$$\rho \cdot \left(C_p - L \cdot \frac{\partial f_s}{\partial T} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \dots\dots\dots (4)$$

AISI304鋼の比熱 C_p は 5.0×10^2 [J/(kg·K)]¹⁸⁾ であり、凝固潜熱 L (2.7×10^5 [J/kg])¹⁹⁾ に比べて小さい。また、 $\partial f_s / \partial T$ を凝固温度幅の逆数で凝固区間内の平均を見積もると0.02であるが、初期凝固のデンドライト先端部分ではさらに大きな値と考えられ、 $L \cdot \partial f_s / \partial T$ の値は C_p の数十倍大きいと考えられる。これより、凝固シェル先端について考えるとき、式(4)の左辺括弧内の C_p 項を無視すると式(5)を得る。

$$-\rho L \cdot \frac{\partial f_s}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \dots\dots\dots (5)$$

次に、微小時間 dt 後に、Fig.12(b) で示した通り、滴下時の溶鋼流動や熱対流など何らかの外乱要因により、凝固シェル先端に波長 λ の摂動が発生したと仮定した。このとき、凝固シェル厚が最も厚い部分をA地点、薄い部分をB地点とする。摂動によってA地点ではB地点より多くの凝固潜熱が放出され、Fig.12(b) 中に白矢印で示した通り、A地点からB地点へ熱が拡散移動する。摂動が小さい場合、B地点での凝固が進行すると、B地点で放出される凝固潜熱はX方向に拡散移動するとともにY方向の熱移動に吸収され、A地点とB地点の温度、温度勾配ならびに凝固シェル厚のわずかな差は速やかに解消されて摂動は消失する。逆に、摂動が大きく、摂動発生時のX方向の熱移動量がY方向の熱移動量より十分大きい場合には、微小時間 dt 後にFig.12(c) で示したように摂動が維持されることが考えられる。この場合、凝固シェル先端で次の(6)式が成り立つと思われる。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \gg \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) \dots\dots\dots (6)$$

(6)式が成り立つとき、式(5)は次式(7)に簡略化される。なお、 g は単位温度当たりの固相率変化率 [1/K]を示す。

$$-\rho L g \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \dots\dots\dots (7)$$

一方、波長 λ の摂動であることから、温度 T は x, y, t の

関数として次式(8)で示せると考えられる。 T_1 と T_0 はそれぞれ温度の振幅および非振動成分を示す。

$$T(x, y, t) = T_1(y, t) \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \right) + T_0(y, t) \dots\dots\dots (8)$$

したがって、式(7)と式(8)により次式(9)を得る。

$$-\rho L g \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 K \cdot T_1(y, t) \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \right) \dots\dots\dots (9)$$

式(9)の T_1 はデンドライト先端の液相線温度 T_L とし、また温度の時間微分が凝固冷却速度 R_C に相当することを勘案すると次式(10)を得る。これより、凝固先端での摂動が微小時間内で消失しない程に十分大きいとき、摂動の波長 λ は凝固冷却速度 R_C の-0.5乗に比例すると考えられる。

$$\lambda = \left(\frac{4\pi^2 K T_L}{\rho L g} \right)^{1/2} \cdot R_C^{-0.5} \dots\dots\dots (10)$$

上記で仮想した凝固先端の摂動は凝固の初期段階から発生すると思われるが、凝固の初期段階での凝固冷却速度を評価することは難しい。そこで、鋳片の極表層での凝固冷却速度と表層から250 μ mでの凝固冷却速度が比例すると仮定し、表層から250 μ mでの凝固冷却速度を基に、デンドライト成長起点間隔と凝固冷却速度の関係を評価した。Fig.11に示した通り、鋳型の加熱に伴って凝固冷却速度が1/4に低下し、デンドライト成長起点間隔が1.7倍となり、実験値の2点が示す傾きは-0.4であったが、これは式(10)から得られた摂動波長 λ が凝固冷却速度 R_C の-0.5乗に比例する関係と傾向が一致した。このことから、凝固シェル先端に何らかの要因によって十分大きな摂動が発生し、摂動波長が凝固冷却速度に応じて式(10)で示した $\lambda \propto R_C^{-0.5}$ の相関関係によって変化した結果、凝固起点のない平滑鋳型表面における初期凝固時にデンドライト集中点が形成されたと考えると、デンドライト集中点がほぼ周期性を持って発生し、凝固冷却速度の変化に応じて間隔が変化した現象を説明できると思われる。

以上より、表面に凸突出部がなく平坦な鋳型に溶鋼が接触する場合、凝固核生成の数密度あるいは凝固シェル前面での摂動に応じて一定間隔を置いてデンドライト集中点が形成され、また、表面にリッジ部を有した鋳型に溶鋼が接触し凝固する場合、溶鋼は鋳型表面のリッジ部で優先的に核生成して核生成起点が形成されることが考えられる。また、初期凝固シェル厚の制御に対して、鋳型表面にリッジ部を設けて核生成起点を与えることは有効であると思われるが、本実験でデンドライト集中点が0.2~0.5mm間隔で生成したことから、初期凝固シェル厚をより均一に制御するためにはリッジ部の間隔を0.2~0.5mmにすることが好ましいと考えられる。

5. 結言

種々の表面状態を有した銅鑄型の表面上に AISI304 溶鋼を滴下し直接接触させて凝固させ、鑄型と溶鋼の界面近傍での鑄片凝固組織と熱伝導を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 鑄型表面の粗度 (Ra) が $10\sim 16\ \mu\text{m}$ の範囲では、粗度と鑄型熱流束に明確な関係は見出されなかったことから、凝固伝熱に及ぼす Ra の直接的な寄与は小さいと考えられる。

(2) 鑄型表面が鏡面で Ra が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の場合、鑄片表面の数 $10\ \mu\text{m}$ の範囲内から放射状に伸びる 1 次デンドライト束の収束箇所 (デンドライト集中点) が $0.2\sim 0.5\ \text{mm}$ 間隔で発生した。また、鑄型表面を加熱すると、凝固冷却速度が低下するとともにデンドライト集中点の間隔が広がった。

(3) 鑄型表面にリッジ部がある場合、リッジ間隔が $0.5\ \text{mm}$ 未満であればリッジ間にデンドライト集中点が発生せずリッジのみで核生成したが、リッジ部の間隔が $0.5\ \text{mm}$ 以上であればリッジ間にデンドライト集中点が発生した。

(4) 鏡面平滑な表面の鑄型によるデンドライト集中点の発生、および緩冷却化に伴うデンドライト集中点間隔の増加は、鑄型表面凸突出部での核生成や初期凝固シェルの不均一収縮によるのではなく、鑄型表面での不均質核生成密度の差、あるいは初期凝固シェル前面の摂動の影響によると考えられた。

なお、実験にあたりご指導いただいた九州大学大城桂作博士 (現大分高専)、宮原広郁博士、チュラロンコン大学梅田高照博士、実験の実施にご協力いただいた新日本製鐵

(株) 山田衛氏、水地功氏、福田義盛氏、伊豆忠浩氏、伊崎弘氏、小林英明氏 (以上、現新日鉄住金ステンレス (株)) に深く感謝します。

文 献

- 1) A.Grill and J.K.Brimacombe: *Ironmaking Steelmaking*, **3** (1976), No. 2, 76.
- 2) Y.Sugitani and M.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1976), No. 1, 105.
- 3) T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka and T.Ariyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), No. 13, 108.
- 4) T.Mizoguchi, S.Ogibayashi and T.Kajitani: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), No. 10, 971.
- 5) H.Todoroki, R.Lertarom, T.Suzuki and A.W.Cramb: 1997 Proc. Ironmaking Conf., (1997), 731.
- 6) H.Murakami, M.Suzuki, T.Kitagawa and S.Miyahara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 105.
- 7) J. P.Birat, P.Blin, J.L.Jacquot, P.Riboud and B.Thomas: *Rev. Metall.—CIT*, (1989), Nov., 920.
- 8) J.C.Grosjean, J.L.Jacquot, J.M.Damasse, H.Litterscheidt, D.Senk and W.Schmitz: *I SM*, (1993), Aug., 27.
- 9) H.Biloni and B.Chalmers: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), 373.
- 10) M.Prates and H.Biloni: *Metall. Mater. Trans.*, **3** (1972), 1501.
- 11) N.Nishi, H.Takeuchi and S.Uchida: *Imono*, **54** (1982), 718.
- 12) N.Nishi, H.Takeuchi and S.Uchida: *Toukai-Daigaku-Kiyou*, **24** (1984), 97.
- 13) L.Strezov and J.Herbertson: *ISIJ Int.*, **38** (1998), No. 9, 959.
- 14) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1672.
- 15) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 580.
- 16) T.Kajitani, H.Esaka, M.Wakoh, H.Misumi and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1055.
- 17) H.Esaka, S.Mizoguchi, H.Kajioka and H.Senda: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 268.
- 18) 第3版ステンレス鋼便覧, ステンレス鋼協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 145.
- 19) 第4版鉄鋼便覧, 日本鉄鋼協会編, 日本鉄鋼協会, (2002), CD-ROM 基本.