

討 7

鋳塊マクロ偏析現象の攪拌強度からの検討

北海道大学工学部 ○高橋 忠義

北海道工業大学 萩原 巖

北海道大学大学院 市川 冽

1 緒 言 実際の鋳塊凝固の偏析を論ずる場合に凝固遷移層の存在を無視することはできない。なぜなら、一般に適用している固-液界面を平面とみなす考えは、鑄塊凝固機構の基本的現象であるデンドライト形態の結晶成長現象を否定することになるからである。

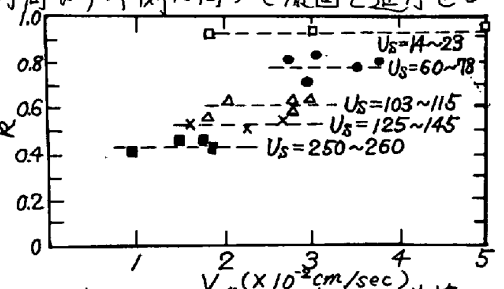
また凝固遷移層がデンドライト形態の結晶によって構成されるがゆえに、その側枝間または結晶間の濃縮溶質液相が洗滌作用をうけると母相液相濃度に近づくため、その部分での平均溶質濃度は減少し、負偏析域を示すことになる。その濃縮溶質濃度の減少は反対に凝固後半における母相の溶質濃度を高め、結果としてマクロ偏析傾向を増加させることになる。

したがって、デンドライト形態のものが洗滌作用をうける場合に、攪拌の強度と洗滌効果を定量的に示すことが凝固現象を理解するために必要である。ここでいう洗滌効果は実際には実効分配係数の値を低下させることを意味することになる。そのため本研究では流体力学的検討から特殊な実験方法を用いて、実効分配係数と攪拌強度との関係を求めた。その結果を理論的に証明すると共に、報告されている多数の実用リムド鋼の分析結果より得られる実効分配係数を整理し、その基礎実験の有用性と最小実効分配係数の意味する内容の検討を行なった。

2 実験方法 攪拌の方法には電磁攪拌や高周波誘導攪拌などがあるが、いずれも攪拌の定量的表現には適当でないので、流体力学的検討から Taylor の渦によって知られている同心二重円筒の内筒を回転させる方法を用い、⁽¹⁾ その攪拌の効果を定量的に変化せしめるように、とくに内筒を水冷して内筒より外側へ凝固が進むようにした。

試料には Al-4%Cu 合金を用いた。溶解に用いた黒鉛坩堝は内径 12 cm、高さ 14 cm、肉厚 1 cm の円筒形のものであり、溶解後の凝固はそのまま同じ坩堝で行なわせた。内筒は銅または銅製で直径 2 cm のパイプを用いた。内筒内部の冷却は $\frac{1}{6}$ と $\frac{1}{8}$ sec の 2 段階について凝固中一定になるように調整した。また内筒の回転は 90, 420, 650, 750 rpm の各回転数で行なった。実験の手順として上記坩堝に Al-4%Cu 合金 3 kg (湯面高さ 10 cm となる) を溶解し、溶湯温度 700°C において十分攪拌した後、加熱を中止し、水冷内筒を湯面中心部に湯中深さ 4 cm まで挿入し、各回転数で内筒より外側に向かって凝固を進行せしめた。

3 実験結果およびその解析 実効分配係数を支配する因子に関しては、固-液界面が平面である場合に導かれた Burton⁽²⁾ の理論式によると、平衡分配係数(k_0)以外の因子としては凝固速度(V)と攪拌強度によって決まる拡散層の厚さ(δ)の二つがあげられる。



本実験の各回転凝固における実効分配係数 k^* と凝固速度 V と内筒の回転線速度 U_s の関係を示したのが図1である。また同図で、 k^* は破線で示すごとく内筒の回転線速度 U_s の5水準に分類できる。一見すると k^* は V と相関関係があるように思われるが、さらに各 U_s の水準と k^* との関係を検討したところ、 k^* は U_s に強く依存することが解った。その関係曲線は図2であり、 U_s の増加とともに k^* は直線的に下降し、 U_s が160以上になれば $k^*=0.45$ の一定値になる。

一方、二重円筒における流体線速度分布 U に対する Taylor⁽²⁾の実験によれば、壁の極めて近くを除くと U の大なるとき $U_r = \frac{1}{2}U_s$ なることが確かめられている。ただし r は内筒の半径で、 r は流体の任意

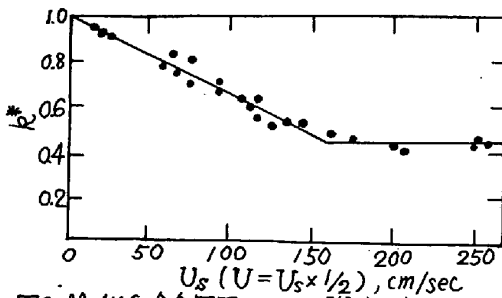


図2. Al-4%Cu合金凝固における攪拌強度に対応する流体の平均流速 U と実効分配係数 k^* との関係

の位置までの半径である。凝固界面付近の流速は $u \approx r$ として、 $U \approx \frac{1}{2}U_s$ となる。したがって、 k^* は U_s の函数であることは流体の界面流速 U の函数であることになり、つぎのごとき実験式で表わすことができる。

$$U < 80 \text{ cm/sec に対し } k^* = 1 - 6.86 \times 10^{-3} U \quad (1-a)$$

$$U > 80 \text{ cm/sec に対し } k^* = 0.45 \quad (1-b)$$

図2. Al-4%Cu合金凝固における攪拌強度に対応する流体の平均流速 U と実効分配係数 k^* との関係

4 凝固遷移層と実効分配係数の理論的考察

(1) 凝固遷移層

凝固遷移層内の溶質移動に関する著者ら

の観察を基にして、遷移層をつぎのように分類する。全遷移層を p および q なる二層に分けることができる。 p 層も q 層もともに固体と液体の混合した層であるが、 p 層では固体中に溶体が分散した状態であり、そのために溶体中の溶質は拡散不良な固相に妨げられ、この層外への移動は阻止される。一方、 q 層においては溶体中に固体が分散した状態にあって、溶体中の溶質は層外の母液に向かってある程度移動することができるとともに、溶体自身の流動も不可能ではない。

q 層にはさらに二つの種類 q_1 と q_2 が考えられ、 q_1 層では固体が樹枝状の突起または網目を形成して互いに連繋を有し、溶体はその間隙を流動することができるとともに、 q_2 層は遊離の固体片から成るいわゆる pasty zone に属し、固液両相がいずれも流動することができるとする。 p 層中に分散残留した流体は凝固進行にともなって独立系に近い行動をし、その最終凝固相がデンドライト偏析や非金属介在物となるものであり、それらの生成機構を論ずる上に欠くべからざる因子である。凝固後の溶質の偏析がどのような結果になるにせよ、 p 層内の平均の濃度 $\bar{C}_p$ は凝固終了後といえども変化なく、それは完全凝固層の平均濃度 $\bar{C}_s$ に等しいはずである。したがって凝固後の平均実効分配係数 k^* を論ずる立場からすれば、 p 層と完全固体層とを区別する必要はなく、 p 層は見かけ上の固体であるとして差支えない。

q 層から p 層に移る臨界の固相率を S_p とすれば凝固遷移層を有する凝固を論ずる場合には、平衡状態図的には図3の固相率 S_p なる線 T_0-d を仮定的固相線と見なし k_0 なる真の分配係数の代りに便宜上

$$k_0' = 1 - S_p(1 - k_0) \quad (2)$$

なる分配係数を仮定するものとする。 S_p は固体が溶体を完全に取り囲むのに必要な固相率であるから、少なくともそれは0.5以上でなければならないと推定されるが、その値は結晶の形態や分布状態等に関係を有する実験定数である。

(2) 実効分配係数 k^* k^* の求め方については報告してあるので結論のみを記す。ここに示す k^* は実験結果を解析することを目的として求めた q 層を有する場合の実効分配係数である。

攪拌により q 層内に乱れが発生すると、その混合作用によって q 層外へ輸送される溶質の量と凝固の進行により $x=r$ において q 層内へ運び込まれる溶質の量のバランスを考えることを基としている。これに q 層内の温度分布および q 層の中 Δr などを求め、さらに乱流拡散係数 A_D は乱流の平均線速度 U に比例し、かつ mixing zone の中 Δr に比例するという関係⁽⁵⁾を($A_D = B \Delta r U$, B : 比例定数)導入することにより求めた。

$$1 - k^* = \frac{B \Delta r \rho (S_p - \delta S) L}{a C_0 K} \frac{U}{Z} (1 - \delta S) \quad (3)$$

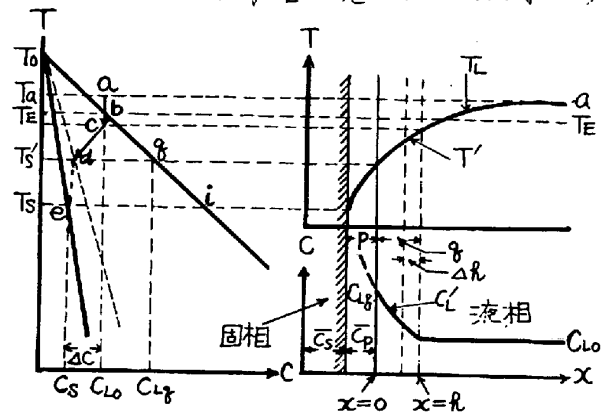


図3. 二元合金の固液界面近傍における温度と濃度分布の模式図。
 T_0-i : 液相線, T_0-d : 事実上の固相線, T_0-e : 固相線

ここで

$$Z = \frac{\rho L (S_p - \delta S) / K}{\rho L \delta S / K + \Delta T_i / \alpha}$$

α : 液相線の勾配 ($-dT/dc$), K : 熱伝導率, L : 潜熱, ρ : 密度, $\Delta T_i = T_a - T_e + \delta T_c$, δT_c : 過冷度
また δS は $x = R$ における固相率であり, 過冷度 δT_c に相当して $x = R$ において不連続的に生ずる。

平衡状態図との関係より $\delta S = \delta T_c / (\alpha C_{L0} + \delta T_c)(1 - k_0)$ (4)

(3)式において冷却速度が非常に遅い場合以外は凝固の初期と後期を除けば ΔR と δS は一般にあまり変わらないものであると推定される。これを定数とすれば上式の U 以外は定数となり,

$$k^* = 1 - EU \quad (5)$$

ただし

$$E = \frac{B \Delta R \rho (S_p - \delta S) L (1 - \delta S)}{\alpha C_{L0} K Z}$$

これによれば k^* は U のみの函数となり, かつ U の増加とともに直線的に k^* が減少すること, また U が増加して k^* が k'_0 にまで減少すること, それ以上の U の増加は効果がなく $k^* = k'_0$ なる一定値に留まることになり, 少なくとも形式的には前述の実験式(1)とよく一致することが知られる。

なお S_p の値は, $k^* - U$ の実験結果より $k'_0 = 0.45$ であることから, (2)式を用いて

$$S_p = (1 - k'_0) / (1 - k_0) \doteq 0.67$$

が得られる。この値が事実ならば p 層には実に33%の未凝固溶液が捉えられることになる。これが最終凝固相として浮上し得ずに非金属介在物の根元になることと考えると, この値は鋼中非金属介在物の生成機構に対して一つの量的な因子を与えるものであると認めてよさう。

5 基礎的実験結果の実用リムド鋼塊での検討 乱流状態における Al-Cu 合金凝固の最小実効分配係数 k^* が k'_0 と等しくなるという現象の意味について具体的に解析してみる。いま洗滌効果の極限状態を考えると, 固相率67%まで(即ち1層)その固相と共存する液相が母液相と完全に同一のものとみなすことができる。これは $\Delta R = 8$ の状態を意味する。また実効分配係数の最低値を示す位置が鋼塊全容に比して凝固割合の少ない段階であるので, 母相溶質濃度としては幾分の増加も考えられるが, ここでは無視して初期溶質濃度 C_{L0} のままにあるとする。それ以後の固相率の増加に対しては, それと共存する33%の液相は完全に捕捉されて濃縮凝固すると考える。したがって, この状態は母液相によって遷移層が最大洗滌を受けたことに対応することになる。そうすると $k^* = \frac{C_s}{C_{L0}} = \frac{k_0 C_0 S_p + C_{L0}(1 - S_p)}{C_{L0}} = k_0 S_p + (1 - S_p)$ となり, これは(2)式の k'_0 と全く等しくなる。ここで C_{L0} は初期平均溶質濃度, C_s は固相平均溶質濃度である。Al-Cu 合金で, $k_0 = 0.174$, $C_{L0} = 4\%$ であると $k^* = 0.45$ となり, 実験値の0.45と等しい値を得た。

そこで鋼塊におけるデンドライトの結晶形態や分布等が Al-Cu 合金凝固における場合と類似するものとして, 1層から p 層に移る境界の固相率 S_p を Al-Cu 合金の結果と同様の0.67として, Al-Cu 合金凝固の最小実効分配係数の値0.45に対応する鋼中の C, Mn, P, S の凝固過程における最小実効分配係数を求めて示したのが表1の実効分配係数の計算値である。その際の平衡分配係数は δ 相凝固および γ 相凝固に区別して求めた。

また実際鋼塊について報告されているリム層での実効分配係数 k^* の最小値を各研究者別について示した。計算値と測定値はかなり近似している。

この結果から見るならば, 凝固遷移層の洗滌程度が偏析を支配する主因をなすもののようである。その程度は基礎実験で示した $k^* - U$ の関係でみられるごとく, キルド鋼塊凝固のようにすなわち k^* が1に近づくまで同様な見方で理解すべきものと考えられる。

6 乱流における遷移層の安定性 前記したごとく δS は $x = R$ において不連続的に生ずるとし

表1. リム層の最小実効分配係数

合金 元素	平衡分配係数			最小実効分配係数		
	凝固相	k_0 の値	研究者	k^* (計算値)	k^* (測定値)	研究者
C	δ	0.13	K. Guthmann (6)	0.42	0.42 [1]	石原 (10)
			J. Chipman (7)		0.42 [4]	
		0.17	和田 (8)		0.46 [4]	
		0.20	C. E. Sims (9)		0.50 [7]	
	γ	0.30	C. E. Sims (9)	0.53		小平 (12)
		0.34	和田 (8)	0.56		
Mn	δ	0.36	K. Guthmann (6)	0.57		P. Bardenheuer u. C. A. Müller (13)
		0.76	和田 (8)	0.84	0.79 [1], 0.80 [1], 0.85 [5]	
		0.84	K. Guthmann (6)	0.89	0.90 [8], 0.91 [2]	
			J. Chipman (7)		0.90 [2], 0.91 [3]	
	γ	0.90	C. E. Sims (9)	0.93	0.90 [2], 0.92 [4]	J. Chipman (7)
		0.75	C. E. Sims (9)	0.83	0.90 [1], 0.91 [2]	
P	δ	0.78	和田 (8)	0.85	0.92 [1]	A. Stadeler u. H. J. Tiele (14)
		0.95	K. Guthmann (6)	0.97	0.90 [1]	
		0.13	K. Guthmann (6)	0.42	0.38 [1], 0.46 [2]	石原 (10)
			J. Chipman (7)			
	γ	0.14	和田 (8)	0.42		P. Bardenheuer u. C. A. Müller (13)
		0.06	K. Guthmann (6)	0.37		
S	δ	0.08	和田 (8)	0.38		今井, 松野 (15)
		0.02	K. Guthmann (6)	0.34	0.33 [1], 0.34 [1], 0.37 [2]	
			C. E. Sims (9)		0.36 [1]	
		0.05	J. Chipman (7)	0.36	0.38 [1], 0.39 [1], 0.40 [1]	Committee of I.S.I. (16)
	γ	0.02	K. Guthmann (6)	0.34	0.41 [2], 0.42 [1]	
		0.05	C. E. Sims (9)	0.36	0.41 [2], 0.42 [2]	小平 (12)

但し [] 内の数字は分析箇所を示す。

た。この δS なる概念は攪拌凝固に対して著者が初めて導入したものである。本実験では $T_c = 4^\circ\text{C}$ が求められてゐるので、(4)式によつて $\delta T_c = 4^\circ\text{C}$ で不連続的に生ずる固相率をとめると、

$$\delta S = 4 / (340 \times 0.04 + 4) (1 - 0.174) = 0.275$$

となる。このことは流体流動による結晶の分断-遊離により δ 層の中が減少し、 γ 層は母液に速やかに運びさられることを意味する。またそのため前述の $\Delta k = \delta$ すなわち乱流の侵入領域 Δk は、 γ 層全域と等しい範囲におよび得る可能性が生ずるのである。これらのことより気泡攪拌が回転の攪拌、限界の流速に近い攪拌能力を有することが明らかになった。

7 結 論 実効分配係数と母液相の流動、攪拌強度との関係に関する著者の基礎実験結果とその解析をもとにしてリム鋼塊の凝固に対する適用を試みた。その結果、実用鋼塊凝固においては凝固遷移層を無視した解析からは正しい理解は得られず、さらにその凝固遷移層内の洗滌効果に極限状態のあることを明らかにし、それによつてリミングによる偏析現象が説明し得ることを示した。

- ≪文献≫高橋, 萩原: 日本金属学会誌, 29 (1965) 1152 (2) G. I. Taylor: Proc. Roy. Soc., A, 151 (1935) 494
 (3) 高橋, 萩原: 日本金属学会誌, 29 (1965) 631 (4) H. Schlichtung: Boundary Layer Theory, 4th ed, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, (1960), p. 476 (5) Boundary Layer Theory, 前掲, p. 481 (6) K. Guthmann: Stahl u. Eisen, 71 (1951) 399 (7) A. Hays and J. Chipman: Trans AIME., 135 (1939) 85 (8) 和田: 日本金属学会シンポジウム講演集, 1967, 10, 174
 (9) C. E. Sims: Electric Furnace Steelmaking, Volume II, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1963) p. 99 (10) 石原: 鉄と鋼, 40 (1954) 403 (11) P. Nilles: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1967) 601 (12) 小平: 緑寸鋼塊の研究, 日鉄ハチタテ研報告, Vol. 16., No. 1 (1937)
 (13) P. Bardenheuer u. C. A. Müller: Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 11 (1929) 255, 273
 (14) A. Stadeler u. H. J. Tiele: Stahl u. Eisen, 31 (1931) 453 (15) 今井, 松野: 学振19委, 19委 8283
 (16) Committee of the Iron and Steel Inst. 2nd Report; J. Iron & Steel Inst. 117 (1928) 401